



**premio internacional**  
**A LA INNOVACIÓN EN CARRETERAS**

**JUAN ANTONIO FERNÁNDEZ DEL CAMPO**

**Séptima  
Edición**  
**2017 • 2018**

CONVOCA:

 **Fundación**  
Asociación Española de la Carretera

Texto completo del trabajo ganador

***Estudio físico-químico de la oxidación del betún asfáltico y su relación con la fatiga a temperaturas intermedias de servicio***

***Autores:***

**Rafael Ernesto Villegas-Villegas**, Investigador del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR de la Universidad de Costa Rica.

**Alejandra Baldi-Sevilla**, Investigadora del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR de la Universidad de Costa Rica

**José Pablo Aguiar Moya**, Coordinador de la Unidad de Materiales y Pavimentos del Programa de Infraestructura Vial (PITRA) del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR de la Universidad de Costa Rica y Docente de la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad de Costa Rica.

**Luis Guillermo Loría-Salazar**, Coordinador General del Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA) del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica (LanammeUCR) y Docente de la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad de Costa Rica.

Publicado como artículo en el número Especial de la   
**Revista Carreteras 225 (julio/agosto 2019)** 

# **ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LA OXIDACIÓN DEL BETÚN ASFÁLTICO Y SU RELACIÓN CON LA FATIGA A TEMPERATURAS INTERMEDIAS DE SERVICIO**

## **RESUMEN EJECUTIVO**

En el campo de los betunes asfálticos se han realizado esfuerzos enormes por mejorar el desempeño de estos materiales: a su haber trabajos con nanomateriales, polímeros, uso de campos magnéticos, autorreparaciones térmicas, campos eléctricos, entre otros. Estos han generado un gran aporte solucionando problemas presentes del material pero que a ciencia cierta no se sabe cuál es el efecto de estas técnicas a futuro, sobre todo en relación con la oxidación del betún.

La oxidación del betún ha sido un tema importante de investigación durante décadas. Es bien conocido que la oxidación causa la fragilidad del betún, por lo que comúnmente se le relaciona con la fatiga, una falla que reduce significativamente su vida útil. Adicionalmente, se ha encontrado que las transformaciones químicas que ocurren durante la oxidación son las responsables del desempeño del material a largo plazo. Las transformaciones químicas que le ocurren al betún con la oxidación incluyen el aumento en el contenido de oxígeno, así como las insaturaciones en las moléculas. Esto aumenta la polaridad y rigidez del material. Como consecuencia, su respuesta elástica incrementa y se altera su reología. Estas transformaciones son importantes para determinar el desempeño del pavimento durante su vida útil. Sin embargo, tales procesos químicos y reológicos no han sido caracterizados completamente, debido a la ineficiencia de los procedimientos actuales de envejecimiento del betún. Por tal razón, el objetivo de este trabajo es caracterizar de manera integral la oxidación del betún y relacionar los cambios observados con su respuesta mecánica. Para lograr esto, varias muestras de betún fueron expuestas a la oxidación real de campo, así como al envejecimiento térmico en laboratorio. Las muestras fueron caracterizadas química y reológicamente. Se encontró una correlación en el contenido de ciertas especies químicas en el material y su comportamiento mecánico a temperaturas intermedias. Adicionalmente, el presente estudio permitió verificar la ineficiencia de las técnicas convencionales de envejecimiento y plantear recomendaciones convenientes.

La forma en que se concibe la fatiga del betún en los países que proponen las normativas internacionales, está ligado a condiciones de temperatura muy baja. El concepto de fatiga a temperaturas intermedias de servicio no es aceptado por la mayoría, pero es una realidad que este fenómeno esté presente las carreteras Latinoamericanas, incluso en países con clima tropical.

Este estudio se basa en la revisión de protocolos de ensayo de fatiga en betunes asfálticos junto a una revisión bibliográfica de los parámetros actuales utilizados en la determinación del efecto de la fatiga en el desempeño.

Con el presente trabajo se pretende tener un mayor entendimiento del fenómeno de la fatiga a temperaturas intermedias de servicio. Adicionalmente, se plantea una nueva forma de evaluar el comportamiento de los betunes desde el punto de vista reológico, por lo que puede representar una herramienta útil en la toma de decisiones referentes a la elección del material y a la planeación e intervención de proyectos de infraestructura vial.

## **CAPÍTULO 1**

### **MÉTODOS DE OXIDACIÓN ASFÁLTICA**

#### **1.1 Introducción**

La oxidación del betún se caracteriza por la oxigenación de las moléculas, así como por el incremento en la cantidad de dobles enlaces y aromaticidad (Yang X. Y.-B., 2015). Tales transformaciones alteran las respuestas reológicas y mecánicas del material, puesto que lo vuelven más frágil y susceptible a la fractura (Petersen, 2009). A nivel de laboratorio, la oxidación del betún se simula mediante tratamientos térmicos llevados a cabo en hornos, tales como el Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO, por sus siglas en inglés) y el Horno de Envejecimiento a Presión (PAV, por sus siglas en inglés). En este tipo de tratamiento el betún es sometido a temperaturas altas y flujo continuo de aire (Bahia H. &., 1995). Por ejemplo, se espera que el betún se oxide el equivalente de 7 a 10 años en campo tras haber sido expuesto al PAV (Wu S. P., 2008). Sin embargo, varios estudios sugieren que el tratamiento térmico no logra la oxidación completa del betún, puesto que ignora la contribución de la radiación ultravioleta (foto-oxidación) (Durrieu F. F., 2007). En consecuencia, la foto-oxidación ha sido propuesta para complementar y mejorar este tipo de simulaciones (Huang, 2010). Tal procedimiento propone someter al betún previamente oxidado mediante el método térmico convencional, a radiación UV. A pesar de que este tratamiento adicional ha resultado ser una aproximación más certera de la oxidación, aún es una simulación incompleta ya que hay una serie de factores ambientales que podrían contribuir a la oxidación que no son tomados en cuenta como el agua, impurezas en el aire y la radiación del espectro electromagnético completo. En consecuencia, en el presente estudio se pretende estudiar de manera completa los cambios químicos que le ocurren al betún bajo condiciones ambientales y relacionarlos con las consecuencias mecánicas de la oxidación en el material. Adicionalmente, con base en los resultados, se analizará la eficiencia de los tratamientos de envejecimiento acelerados (RTFO, PAV) aplicados comúnmente en el laboratorio.

#### **1.2 Marco teórico**

La oxidación del betún ocurre en dos etapas: 1) durante la extracción, producción de la mezcla asfáltica y colocación de la misma, y 2) durante la vida de servicio del pavimento (Huang, 2010).

Las reacciones que ocurren durante estas etapas son dependientes de la composición química del betún(Lu, 2002)(Branthaver, 1993). Sin embargo, se espera un incremento en la cantidad de grupos funcionales oxigenados, enlaces dobles y aromaticidad(Lamontagne, 2001)(Mouillet, 2008)(Yao, 2013)(Yang X. Y.-B., 2015). Tales cambios químicos pueden ser monitoreados mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés)(Loría-Salazar, 2007)(Liu M. L., 1996)(Lui, 1998).

La formación de estructuras aromáticas e insaturaciones (enlaces dobles carbono-carbono) incrementa la rigidez del betún tras la oxidación. Lo anterior puede explicarse debido a que la presencia de oxígeno y enlaces dobles en las moléculas del material incrementan su polaridad y, por ende, el número y magnitud de las interacciones intermoleculares. Se espera que un betún rígido (oxidado) sea menos eficiente en la disipación de energía por flujo, ya que sus moléculas tendrán movilidad reducida en comparación con un betún menos rígido (no oxidado). En otras palabras, un betún oxidado disipa energía por medio de la fractura.

### 1.3 Metodología

#### 1.3.1. Materiales

Los materiales analizados en este estudio se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Determinación del grado de viscosidad según la identificación de la muestra

Identificación	Grado de viscosidad
Guatemala 1	AC-20
Guatemala 2	AC-30
Nicaragua	AC-30
El Salvador	AC-30
Bolivia	AC-30
Costa Rica 1	AC-30
Costa Rica 2	AC-40
Costa Rica 3	AC-30

#### 1.3.2. Envejecimiento térmico

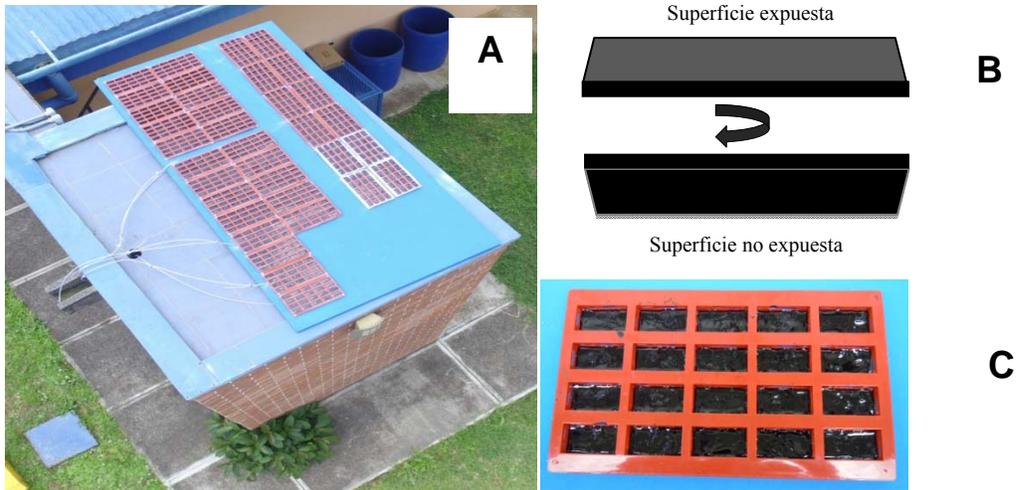
Las muestras de betún fueron sometidas a envejecimiento térmico, de acuerdo a la normativa propuesta por la metodología de diseño Superpave. En esta normativa se establece someter al betún a envejecimiento térmico en el horno rotatorio de película delgada (RTFO, del inglés Rolling Thin Film Oven) (ASTM D 2872). Tal procedimiento pretende simular el envejecimiento que le ocurre al material durante su almacenamiento, mezclado, colocación y compactación en carretera.

Por tanto, este tipo de envejecimiento se denomina envejecimiento a corto plazo del betún. Una vez finalizado este proceso, el material se somete a un segundo ciclo de acondicionamiento en el recipiente de envejecimiento presurizado (PAV, del inglés Pressure Aging Vessel) (ASTM D 6521). El envejecimiento en PAV es más severo que en el RTFO, ya que el betún es sometido a condiciones de temperatura y alta presión por un período largo. Tal procedimiento busca simular el envejecimiento que le ocurre al material a largo plazo, es decir, luego de varios años de servicio en carretera. Adicionalmente en este estudio, el betún fue sometido hasta cinco ciclos consecutivos de envejecimiento en el PAV, con el objetivo de alcanzar un mayor grado de oxidación en las muestras y analizar los cambios físicos, químicos y mecánicos consecuentes.

### **1.3.3. Envejecimiento a la intemperie**

Las muestra de betún Costa Rica 2 fue colocada en moldes (Figura 4.a) expuesta a la intemperie (Figura 4.b) durante un período de dos años (Villegas-Villegas, 2015). Las muestras correspondientes al primer año de acondicionamiento fueron retiradas y analizadas. Los resultados obtenidos serán discutidos en las siguientes secciones del presente informe. Los betunes fueron sometidos a envejecimiento térmico en RTFO y PAV, de acuerdo a las especificaciones de Superpave.

En el caso del envejecimiento a la intemperie, una cantidad determinada de betún Costa Rica 2 se vertió en moldes antiadherentes de silicón, para producir una película de 1mm de grosor. Las películas se colocaron a la intemperie durante dos años, de modo que el betún fuese sometido a la oxidación ambiental (Figura 4). Las muestras fueron retiradas de estas condiciones y analizadas mensualmente. Se mantuvo una muestra de betún a manera de control. Es necesario aclarar que se utilizó betún previamente tratado en el RTFO en la preparación de las películas, esto con el fin de simular el envejecimiento a corto plazo que le ocurriría a las mismas antes de ser colocadas como parte de una carpeta asfáltica.



**Figura 1.** a) Ubicación de muestras para oxidación en el campo, b) diagrama de la superficie expuesta / no expuesta de películas de betún, c) muestras de betún colocadas en moldes antiadherentes.

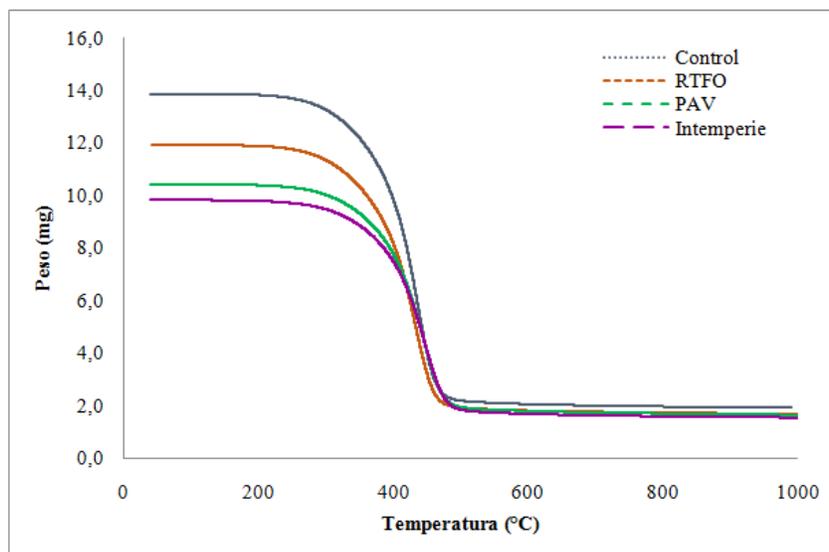
## CAPÍTULO 2

### ANÁLISIS TÉRMICO

#### 2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La técnica es utilizada para determinar el comportamiento de un material cuando es sometido a cambios térmicos controlando cambios en su masa. De esta forma se puede obtener información de la descomposición del material y analizar su estabilidad térmica.

Los resultados del análisis termogravimétrico de los betunes analizados se encuentran en la Tabla 2.



**Figura 2.** Termogramas de los betunes control y oxidados

**Tabla 2.** Pérdidas y residuos de los termogramas de los betunes control y oxidados

Betún	Pérdida hasta 100°C (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)	Residuo (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)
Control	0.0067	0.0010	13.38	0.52
RTFO	0.001064	0.000027	13.97	0.17
PAV	0.0194	0.0096	15.96	0.30
Intemperie	0.018	0.012	15.83	0.27

De acuerdo con la Figura 2, los betunes presentan una sola pérdida de peso antes de los 400 °C, la cual está relacionada con la descomposición de los compuestos orgánicos que constituyen al material(Jiang, 2014). En la Tabla 2 se observan las pérdidas que tienen lugar hasta los 100°C, correspondientes a los componentes más volátiles del betún. El betún control experimenta mayor pérdida de peso que el betún envejecido en RTFO, probablemente porque durante este tipo de envejecimiento tiene lugar la pérdida de muchos compuestos volátiles en el betún. Por otro lado, se observa que los betunes envejecidos tanto en PAV como a la intemperie durante seis meses presentan una mayor pérdida de material antes de 100 °C, comparados con el betún control. Esto puede deberse a procesos térmicos en los que ocurre el rompimiento de moléculas, volviéndolas más pequeñas y volátiles(Kuszevski, 1997). De manera adicional, se observa un aumento en el residuo conforme avanza el nivel de oxidación en el betún. En general, los resultados del análisis termogravimétrico muestran que no existe una diferencia significativa entre las pérdidas de masa que le ocurren al betún oxidado en PAV y el oxidado a la intemperie.

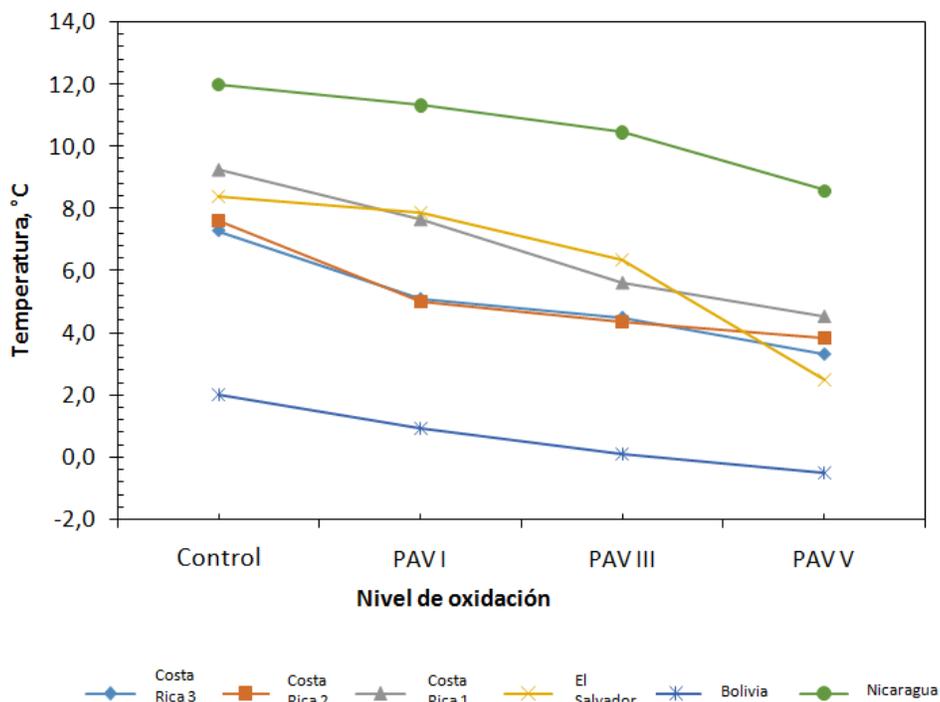
## **2.2. Análisis Calorimétrico de Barrido Diferencia (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica física de análisis térmico que se ha utilizado para observar los cambios físicos o mecánicos que sufren materiales cuando experimentan un cambio de temperatura. Estos cambios se relacionan con la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de fusión y la temperatura de cristalización. Al tratarse de ensayos de temperatura estos, se encuentran influenciados por el historial térmico de la muestra (designar cuantas veces o qué tanto se ha procesado el betún), lo que se debe de tener en consideración a la hora de plantear los experimentos. A la hora de realizar el ensayo se mide el flujo de calor necesario para mantener la temperatura deseada, la cual ha sido previamente programada. Este flujo de calor es directamente proporcional al cambio de entalpía de la muestra. Las curvas obtenidas muestran el flujo de calor o bien la capacidad calorífica medida y la temperatura o el tiempo(Gil Redondo, y otros, 2010).

En betunes se ha utilizado esta técnica para diferentes estudios, como la determinación de las temperaturas antes mencionadas y también para cuantificar la cantidad de cera en los mismos. Los ensayos realizados con DSC se pueden utilizar también para tener un mejor entendimiento del comportamiento reológico del betún(Mouazen , Poulesquen, & Vergnes, 2011).Una temperatura de

transición vítrea se observa como un cambio en la línea base. Estas señales se pueden observar tanto en la curva exotérmica como en la endotérmica. Cuando se somete una muestra a un tratamiento térmico se van a observar cambios en la señal que brinda la información de la temperatura de transición vítrea.

Este cambio en la señal se debe a que cuando se tiene una muestra oxidada, su temperatura de transición vítrea va a ser mayor debido a la presencia de grupos carbonilos y sulfóxidos, los cuáles van a agregar cierto grado de rigidez al betún(Kriz P. S., 2008). Esto se puede observar en la Figura 1, en donde se tienen temperaturas de transición vítrea para betunes con diferentes grados de oxidación.



**Figura 2.** Temperaturas de transición vítrea para seis betunes diferentes y cuatro grados de oxidación

En algunos casos, se observa más de una señal correspondiente a la temperatura de transición vítrea, lo que se le puede atribuir a los diferentes componentes de un betún, siendo la de menor temperatura la de los maltenos y la de mayor temperatura la de los asfaltenos. Es importante hacer notar que la temperatura de transición vítrea obtenida mediante un set de datos va a depender de manera importante de las condiciones experimentales, por lo que va a ser válida únicamente bajo estas condiciones (Kriz, Stastna, & Zanzotto, 2007).

## **CAPÍTULO 3**

### **ANÁLISIS QUÍMICO**

#### **3.1 Introducción**

La comprensión del fenómeno de oxidación de los betunes es clave para el entendimiento de cómo se va a desempeñar el betún durante el tiempo de servicio para el que fue diseñado. La forma en la cual el betún se oxida es vital para el ingeniero que diseña pues influye en las propiedades fisicoquímicas deseables. La oxidación es un fenómeno producto de la combinación de muchos factores tanto ambientales como de producción.

Lee y Huang en sus informes afirman que en el betún los compuestos de carbonilo se forman a una tasa que es una función de la presión parcial de oxígeno y la temperatura a la cual se exponga el material (Lee, 1973).

Los cambios químicos inducidos por la oxidación se estimaron mediante la cuantificación del área de las señales de los espectros de infrarrojo de las muestras. En el caso de las películas oxidadas a la intemperie, se realizaron espectros de infrarrojo a las caras expuesta y no expuesta de cada película. Las señales cuantificadas fueron las siguientes: compuestos oxigenados ( $3500\text{ cm}^{-1}$ , hidroxilo;  $1700\text{ cm}^{-1}$ , carbonilo y  $1030\text{ cm}^{-1}$ , sulfóxido), compuestos aromáticos e insaturados ( $\text{C}=\text{C}$ ) ( $3050\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) y compuestos saturados ( $\text{C-H}$ ) ( $2800, 2900\text{ cm}^{-1}$ ).

#### **3.2 Transformaciones químicas en el betún durante la oxidación**

El área de una señal de una especie química en un espectro de infrarrojo está directamente relacionada a la concentración de tal especie (Walas, 2013). Por lo tanto, esta técnica fue empleada para cuantificar la extensión de la oxidación en las muestras de betún propuestas. Los resultados obtenidos se enlistan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Área de las señales de infrarrojo relacionadas a la oxidación del betún.

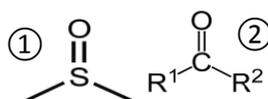
Asfalto	Señales, $\text{cm}^{-1}$						
	3500	3050	2900	2800	1700	1600	1030
Control	0.193±0.067	0.0292±0.0019	8.37±0.71	2.76±0.19	0.0100±0.0064	0.758±0.035	0.107±0.038
RTFO	0.164±0.036	0.0281±0.0028	8.61±0.15	2.832±0.037	0.0192±0.0047	0.758±0.010	0.1944±0.0037
PAV (1 Ciclo)	0.382±0.087	0.0281±0.0018	8.36±0.21	2.735±0.066	0.1292±0.0050	0.664±0.072	0.672±0.040
PAV (2 Ciclos)	0.54±0.15	0.0272±0.0032	8.07±0.43	2.64±0.14	0.323±0.060	0.656±0.035	1.025±0.065
PAV (3 Ciclos)	0.389±0.089	0.0248±0.0039	7.1±1.0	2.33±0.34	0.399±0.054	0.644±0.084	0.92±0.14
6 meses intemperie (superficie expuesta)	5.25±0.83	0.0426±0.0083	4.1±1.1	1.31±0.37	2.96±0.45	1.52±0.29	1.388±0.204
6 meses intemperie (superficie no expuesta)	0.335±0.045	0.0330±0.0023	8.60±0.20	2.835±0.052	0.073±0.011	0.799±0.016	0.543±0.022
Mezcla**	0.358±0.061	0.02993±0.00076	8.536±0.075	2.788±0.020	0.106±0.013	0.717±0.017	0.738±0.062
1 año exposición a UV	0.608±0.044	0.0267±0.0040	8.36±0.12	2.694±0.019	0.270±0.015	0.5577±0.0087	0.889±0.012

\*El área reportada es el promedio de al menos siete réplicas. Cada valor está acompañado de su respectiva incertidumbre a un 95% de confianza

\*\*La mezcla se preparó al calentar y homogenizar la lámina de asfalto de modo que se mezclaran las superficies expuesta y no expuesta

### 3.3 Envejecimiento en el Horno PAV

Los cambios detectables y cuantificables en este tipo de oxidación, se observan en las bandas de  $1705 \text{ cm}^{-1}$  se deben a  $\text{C}=\text{O}$  en compuestos carbonilos tales como cetonas, ácidos y anhídros carboxílicos, mientras que a  $1030 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{S}=\text{O}$  de compuestos sulfóxidos.

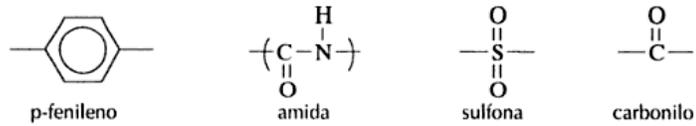


**Figura 3.**(1) Sulfóxido y (2) Carbonilo

Es importante hacer notar que para el betún original se detecta presencia de sulfóxidos, aumentando su concentración con el envejecimiento en el RTFO. Estos mismos betunes una vez tratados en el PAV, presentan un nuevo aumento en la concentración de sulfóxidos, pero se cuantifica la aparición del grupo carbonilo. Esta aparición de este grupo funcional es una evidencia de oxidación del betún asfáltico y una prueba contundente de que el horno PAV, es capaz de oxidar el betún.

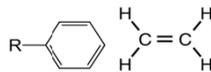
### 3.4 Envejecimiento a la intemperie

En ciencia de polímeros es sabido que la flexibilidad de los polímeros amorfos se puede asociar a reducciones en el estado vítreo. Adicionalmente, esta reducción se puede relacionar con estructuras básicas como:



**Figura 4.** Grupos funcionales que rigidizan la estructura de los materiales poliméricos (Seymour, 1995).

De acuerdo a la Tabla 3, la superficie expuesta de las películas de betún se encuentra significativamente más oxidada que la muestra RTFO (que corresponde a la condición inicial de las películas). Los datos muestran un aumento en los grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilo, carbonilo y sulfóxido. Adicionalmente, se observó un aumento en los enlaces dobles carbono-carbono y la aromaticidad, acompañado por la consecuente disminución de enlaces carbono-hidrógeno.



**Figura 7.** (1) Aromáticos (2) Enlaces dobles carbono-Carbono

Estos cambios podrían aumentar la rigidez del material, puesto que los enlaces dobles y las moléculas aromáticas son estructuras con menor flexibilidad que aquellas compuestas por enlaces carbono-carbono simples. Por otro lado, la cara no-expuesta presenta aumento en los compuestos oxigenados, principalmente. Por lo que puede inferirse que el oxígeno penetra la película reaccionando con el betún a lo largo de la misma y produciendo tales compuestos, perceptibles aún en la superficie no-expuesta.

### 3.5 Comparación entre envejecimiento térmico y a la intemperie

Al comparar la oxidación de las muestras a la intemperie y las tratadas en PAV se pueden observar diferencias claras. Tras ambos tratamientos se observa un mayor incremento en compuestos oxigenados, tales como sulfóxido y carbonilo, para las muestras que han sido expuestas a la intemperie, en comparación con las muestras de PAV. Por otro lado, se observa una diferencia cuantificable en especies químicas que aportan rigidez a las moléculas de betún, como enlaces

dobles carbono-carbono y compuestos aromáticos, siendo las muestras oxidadas a la intemperie afectadas en mayor magnitud.

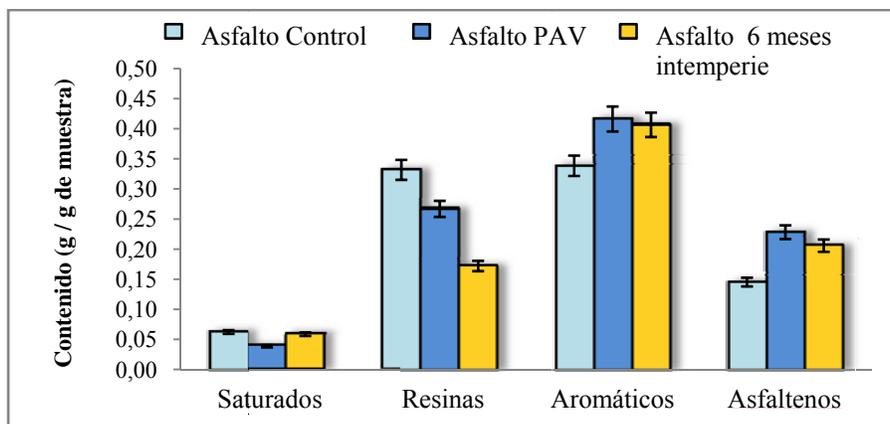
Este hallazgo sugiere que la superficie de betún expuesta a condiciones ambientales durante un período corto de tiempo experimenta una oxidación más severa que el betún sometido a tratamiento térmico (PAV) el cual pretende simular hasta 10 años de servicio. Los datos de la Tabla 3, así como las observaciones anteriores indican que el PAV no es capaz de simular de manera completa la oxidación del betún: se observa que el PAV promueve la formación de compuestos oxigenados, sin embargo, es insuficiente simulando la producción de insaturaciones y compuestos aromáticos en el material. Para justificar lo anterior, es necesario cuantificar las áreas de las señales del betún en condición original (no oxidado) y compararlas con las áreas de las señales del betún tratado térmicamente. Los resultados muestran que la única diferencia significativa es el incremento en los compuestos oxigenados luego del tratamiento en PAV. Las diferencias pueden atribuirse a que las condiciones severas de presión de aire y temperatura alta a las que el betún es sometido en el PAV fuerzan las reacciones de oxigenación. Además, se debe resaltar que el procedimiento de oxidación en PAV no toma en cuenta la foto-oxidación del betún, la cual promueve la formación de enlaces dobles y compuestos aromáticos.

Adicionalmente, el betún fue sometido a varios ciclos consecutivos de envejecimiento en el PAV. Se cuantificaron las áreas de las señales de los espectros correspondientes a estas muestras y los resultados se compararon cuantitativamente con los del betún oxidado a la intemperie. Se encontró que 5 ciclos consecutivos de PAV no son suficientes para producir la cantidad de carbonilos y sulfóxidos formados tras la exposición del betún a las condiciones ambientales. Lo anterior sugiere que ni siquiera 5 ciclos consecutivos de PAV simulan de manera correcta la oxidación que experimenta la película de betún a la intemperie. Estas observaciones refuerzan la idea expuesta con anterioridad, referente a que los tratamientos térmicos oxidan el betún solamente a través de la incorporación de oxígeno en sus moléculas. De esta forma, el someter al material a este tipo de tratamientos previo a su evaluación mecánica podría comprometer la correcta caracterización del betún.

### **3.6 Análisis SARA de betún y la influencia de la oxidación.**

El análisis SARA permite determinar cuál es el porcentaje de los cuatro componentes del betún (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos). El análisis de cromatografía además de mostrar el comportamiento del betún en base a su composición, referencia la afinidad o la poca miscibilidad entre el modificante y el betún referenciado al incremento o decrecimiento de alguna de las familias de compuestos de este (Corbett, 1970). El análisis SARA se puede realizar mediante el método (ASTM, 2009).

Los resultados de la separación del betún en las diferentes fracciones SARA se ilustran en la Figura 8.



**Figura 8.** Contenido de las fracciones SARA en las muestras de betún control y oxidados.

De acuerdo a la Figura 8 se aprecia que el envejecimiento térmico (PAV) provoca una pérdida de los compuestos saturados del betún. Por el contrario, la oxidación a la intemperie no presenta un cambio significativo en el contenido de esta fracción. Tales resultados son esperables debido a que la oxidación en el horno PAV se lleva a cabo bajo condiciones severas de presión y temperatura, por lo que la pérdida de componentes volátiles como los saturados puede darse en mayor medida luego de este procedimiento. En contraste, la oxidación a la intemperie durante seis meses ocurre a temperatura ambiente, por lo que no se espera una degradación térmica apreciable del material durante este tiempo. Por otro lado, se observa una disminución en el contenido de resinas tanto para el betún oxidado térmicamente como para el oxidado al ambiente. De igual manera, se aprecia un aumento en la cantidad de aromáticos y asfaltenos luego de que el betún es sometido a ambos tipos de envejecimiento.

### 3.6.1 Espectrometría de Absorción en el Infrarrojo de Fracciones SARA

Las señales de interés corresponden a aquellas que sirvan como indicativo de la oxidación del material, tales como las bandas de hidroxilo ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) (Bruice, 2007), carbonilo ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) y sulfóxidos ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ). Dichas bandas se relacionan con el grado de oxigenación producido en el betún tras la oxidación (Petersen, 2009) (Feng Z.-G. Y.-Y.-L.-L.-H., 2012) (Feng Z.-G. Y., 2013) (Xiao F. N., 2013). Además, se consideran las bandas relacionadas con la aromaticidad del material ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) (Bruice, 2007), así como el contenido de enlaces dobles ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Tales tipos de enlaces están relacionados con la rigidez de las moléculas, por lo que se espera que estas bandas crezcan conforme avance el proceso de oxidación (Yang X. Y.-B., 2015). De forma similar, el contenido de enlaces C-H ( $2800\text{ cm}^{-1}$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) es indicativo de la saturación del material (cantidad de enlaces simples) y está relacionado con la flexibilidad de las moléculas (Liu M. F., 1998).

**Tabla 4.** Área de las señales de los espectros FTIR de las fracciones SARA de betunes\*

Asfalto	Señales, cm <sup>-1</sup>						
	3500	3050	2900	2800	1700	1600	1030
<b>Saturados</b>							
<b>Control</b>	-	-	8.06±0.64	2.600±0.096	-	-	-
<b>PAV</b>	-	-	8.470±0.024	2.708±0.021	-	-	-
<b>6 Meses</b>	-	-	8.12±0.66	2.60±0.15	-	-	-
<b>Aromáticos</b>							
<b>Control</b>	-	0.0239±0.0026	8.110±0.025	2.601±0.020	-	0.2854±0.0054	0.063±0.020
<b>PAV</b>	-	0.0188±0.0018	8.169±0.056	2.5910±0.0095	0.0122±0.0031	0.2883±0.0071	0.0629±0.0023
<b>6 Meses</b>	-	0.0222±0.0039	8.01±0.53	2.56±0.17	0.0167±0.0048	0.292±0.021	0.084±0.018
<b>Resinas</b>							
<b>Control</b>	0.82±0.15	0.0351±0.0098	7.2±1.6	2.30±0.48	0.148±0.013	0.71±0.10	1.65±0.32
<b>PAV</b>	0.82±0.14	0.0325±0.0074	7.0±1.7	2.15±0.46	0.171±0.034	0.68±0.14	1.52±0.35
<b>6 Meses</b>	0.80±0.12	0.0389±0.0016	5.93±0.29	1.855±0.079	0.0715±0.0073	0.754±0.016	0.624±0.054
<b>Asfaltenos</b>							
<b>Control</b>	0.677±0.029	0.212±0.042	4.29±0.25	1.349±0.093	-	2.26±0.37	0.227±0.012
<b>PAV</b>	1.33±0.57	0.153±0.013	4.52±1.2	1.35±0.31	0.180±0.039	1.269±0.086	0.971±0.098
<b>6 Meses</b>	0.97±0.17	0.140±0.027	3.49±0.59	1.07±0.15	0.079±0.017	1.10±0.13	0.73±0.10

\*El área reportada es el promedio de al menos tres réplicas. Cada valor está acompañado de su respectiva incertidumbre a un 95% de confianza

Al analizar los espectros FTIR de las fracciones del betún asfáltico, estos evidencian que cada fracción tiene una respuesta diferente ante la oxidación: las moléculas constituyentes de cada fracción en particular tienen naturaleza química distinta, la cual determina su reactividad. Asimismo, los dos tipos de envejecimiento empleados parecen tener efectos distintos en la oxidación del material. Para una mejor comprensión del efecto de la oxidación (PAV como intemperie) se analizarán los cambios químicos de cada fracción por separado.

### **Saturados**

Al analizar los espectros FTIR para esta fracción, es posible observar la poca complejidad de las moléculas de saturados, dadas las pocas bandas presentes en el espectro FTIR de tal fracción. Las bandas presentes son propias de compuestos hidrocarbonados, los cuales debido a su naturaleza química, son poco propensos a la oxidación. La afirmación anterior es corroborada con los datos presentados en la Tabla 3 y 5 respectivamente, donde se compara el área de las señales correspondientes a las vibraciones C-H (2900-2800) cm<sup>-1</sup> del betún control y los betunes envejecidos. Los datos indican que no hay cambios significativos en el área de las señales de los espectros de betunes oxidados con respecto al control, por lo que el contenido de enlaces C-H en los saturados no parece verse afectado por los acondicionamientos.

### **Aromáticos**

El cambio más evidente que producen los acondicionamientos es el aumento en el grupo funcional carbonilo, el cual aparece alrededor de 1700 cm<sup>-1</sup> (Tabla 5). Se observa para esta fracción que el envejecimiento térmico provoca una disminución en la aromaticidad de las moléculas, evidenciada por una reducción en el área de la señal localizada a 3050cm<sup>-1</sup>. Tal cambio está acompañado por un aumento en la cantidad de enlaces C-H (2900 cm<sup>-1</sup>), según se indica en la Tabla 3. Por otro

lado, el envejecimiento a la intemperie provoca la disminución de la cantidad de enlaces C-H ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ), la cual está acompañada por el aumento en la cantidad de carbonilos, mencionada anteriormente. Es posible inferir que las moléculas de aromáticos no son sensibles al tipo de acondicionamiento al que es sometido el betún, puesto que se observa que tanto el envejecimiento térmico y a la intemperie provocan cambios químicos semejantes en esta fracción. Es importante destacar que el aumento en la cantidad de aromáticos observado tras la separación en sus componentes SARA (Figura 10) corresponde a un aumento en el peso de esta fracción, debido a la incorporación de átomos de oxígeno en las moléculas. Además, no se observa una diferencia significativa entre el contenido de aromáticos del betún envejecido en PAV y del betún envejecido a la intemperie (Figura 10), lo cual es consistente con la escasa diferencia en las transformaciones químicas (observada en los espectros FTIR) producidas tras ambos acondicionamientos.

### **Resinas**

Como se observa en la Tabla 5, el envejecimiento térmico provoca una disminución en la aromaticidad, acompañada por un aumento en la cantidad de carbonilos. Lo anterior sugiere que, al igual que en los aromáticos, el envejecimiento térmico en horno PAV produce una mayor oxigenación de las moléculas, a partir de la reducción de la aromaticidad de las mismas. Por el contrario, el envejecimiento a la intemperie parece transformar en mayor medida esta fracción. Según los datos de la Tabla 3, se observa un aumento en la cantidad de enlaces dobles, evidenciado por una mayor área de la señal localizada a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la cual es correspondiente a la disminución en la cantidad de enlaces C-H ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, este tipo de envejecimiento provoca una disminución significativa en la cantidad de compuestos oxigenados, tales como carbonilos y sulfóxidos. Las observaciones anteriores sugieren que la disminución en el contenido de las resinas (Figura 10) corresponde a una disminución en el peso de la fracción, debida a la pérdida significativa de átomos de oxígeno y a una posible condensación de las moléculas.

### **Asfaltenos**

Son la fracción más sensible a la oxidación, puesto que exhiben cambios significativos en casi todas las bandas de interés. Lo anterior corresponde a que las moléculas de asfaltenos poseen sitios más reactivos, tales como zonas de alta densidad electrónica (insaturaciones) y zonas en las que se podrían formar radicales terciarios y estables. Los envejecimientos térmicos y a la intemperie provocan un aumento en la cantidad de grupos carbonilo y sulfóxido, principalmente tras el envejecimiento térmico. Además, se observa una reducción en la aromaticidad, acompañada por la disminución en la aparición de enlaces dobles C=C, tras ambos acondicionamientos. En general, la oxigenación de las moléculas de asfaltenos que tiene lugar tras la oxidación causa un aumento en el peso de las mismas, por lo que se percibe un aumento en la cantidad de esta fracción tras la separación por cromatografía (Figura 10). La observación anterior es importante, puesto que en la literatura se asevera que el aumento en la cantidad de asfaltenos está relacionado con la transformación química de las resinas en asfaltenos (Moschopedis, 1975) (Dehouche, 2012) (Mousavi, 2016). Sin embargo, este estudio sugiere que se revise e

investigue más a fondo la razón de tal cambio, puesto que podría deberse al aumento en el peso de las moléculas, como se señaló anteriormente, acompañado por la redistribución de las fracciones. Es decir, la masa total inicial de la muestra se ve reducida producto de la pérdida de volátiles luego del envejecimiento, lo cual incrementa porcentualmente el valor de las fracciones de asfaltenos y aromáticos.

### 3.6.2 Difracción de rayos X en Asfaltenos.

La técnica de difracción de rayos X en polvo fue utilizada para analizar el efecto de la oxidación sobre las dimensiones de la celda unidad de asfalteno (parámetros de cristalito): aromaticidad ( $f_a$ ), distancia entre láminas aromáticas ( $d_m$ ), distancia entre porciones saturadas (cadenas alifáticas) ( $d_\gamma$ ), altura del apilamiento de las láminas aromáticas ( $L_c$ ) y el número de láminas aromáticas por apilamiento ( $M$ ). Los parámetros anteriores se describen de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Siddiqui, 2002).

$$f_a = A(\text{grafeno}) / [A(\text{grafeno}) + A(\gamma)] \quad (1)$$

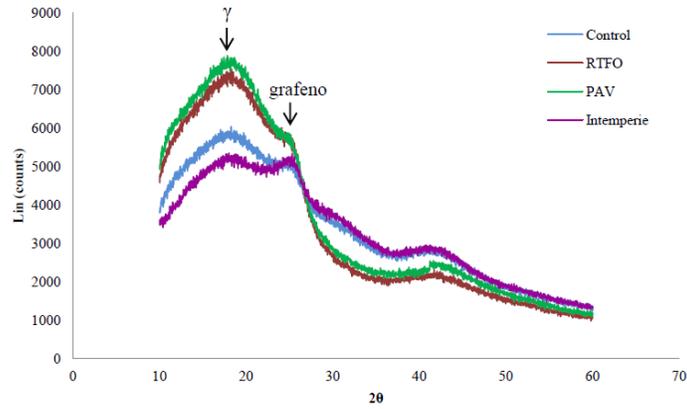
$$d_m = \frac{\gamma}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$$d_\gamma = \frac{5\gamma}{8 \sin \theta} \quad (3)$$

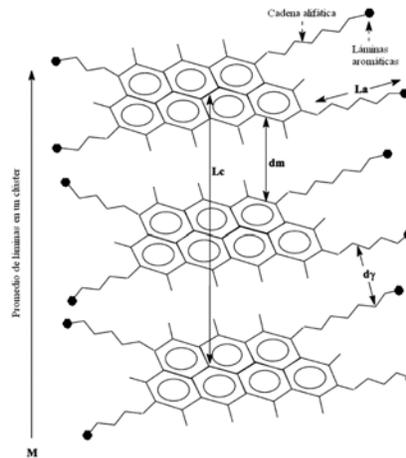
$$L_c = \frac{0.45}{B_{1/2}} \quad (4)$$

$$M = \frac{L_c}{d_m + 1} \quad (5)$$

donde  $A(\text{grafeno})$  y  $A(\gamma)$  son las áreas de las bandas de grafeno y gamma (Figura 9), respectivamente;  $\gamma$  es la longitud de onda de la lámpara Cu K $\alpha$ ;  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $B_{1/2}$  es el ancho de la banda tomado a la mitad del máximo del pico. Para una mejor interpretación de los resultados, los parámetros de cristalito se ilustran en la Figura 12.



**Figura 9.** Difractogramas de los asfaltenos control y oxidados



**Figura 10.** Representación de una sección transversal de clúster de asfalto. Adaptado de Siddiqui, Ali & Shirokoff, 2002.

Los parámetros descritos anteriormente se calcularon para los asfaltenos del betún control y oxidados. Los resultados se enlistan en la Tabla 4.

**Tabla 5.** Parámetros de cristalito de los asfaltenos de los betunes control y oxidados.

Asfalto	$f_a$	$d_m/(\text{Å})$	$d_\gamma/(\text{Å})$	$L_c/(\text{Å})$	$M$
Control	0.2702	3.494	4.366	43.50	14.45
RTFO	0.1907	3.481	4.350	40.79	12.72
PAV	0.2031	3.541	4.426	40.43	12.42
Intemperie	0.3509	3.517	4.396	34.17	10.71

De acuerdo a la Tabla 4, se observa que la aromaticidad de los asfaltenos disminuye luego de que el betún es sometido a envejecimiento térmico. Por otro lado, los asfaltenos del betún oxidado a la intemperie muestran un aumento en la aromaticidad. Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos con espectrometría IR (Ver Tabla 3), donde se concluyó que el procedimiento RTFO+PAV ocasiona la ruptura de enlaces dobles, lo que tiene como consecuencia una reducción en la aromaticidad del betún. Asimismo, se encontró que la oxidación bajo condiciones ambientales promueve la foto-oxidación del betún, la cual está relacionada con un aumento tanto en las insaturaciones como en la aromaticidad del material. Al tener en cuenta que la interacción aromática  $\pi$ - $\pi$  es la interacción principal entre moléculas de asfaltenos (Sedghi, 2013), un aumento en la aromaticidad a causa de la oxidación implicaría un aumento en el número y fuerza de las interacciones. Sin embargo, la estabilidad de tales interacciones está limitada por el impedimento estérico de las cadenas alifáticas laterales (Figura 10), lo cual no permite un óptimo empaquetamiento entre las moléculas de asfaltenos.

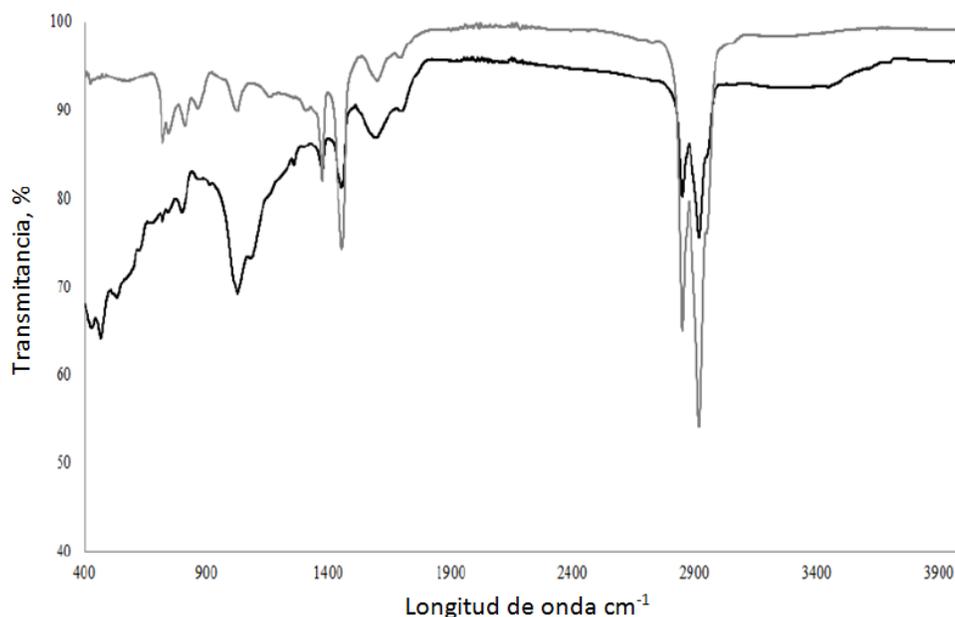
Los valores obtenidos de separación entre las láminas de asfaltenos,  $d_m$ , muestran que las moléculas se encuentran en estado de agregación, o empaquetamiento, puesto que la distancia entre ellas es menor a 8.5 Å (Sedghi, 2013). Es importante señalar que no se observan diferencias en la separación de las láminas conforme transcurre la oxidación. Las configuraciones en las que se da el empaquetamiento de asfaltenos abarcan el empaquetamiento paralelo (cara a cara), el apilamiento fuera de fase (paralelo fuera de fase) y el empaquetamiento borde-cara (forma de T) (Pacheco-Sánchez, 2004)(Andersen, 2005). Éste último es el más estable, sin embargo, conforme aumenta el número de anillos fusionados en las moléculas, las configuraciones restantes se vuelven más favorables (Sedghi, 2013). Sumado a esto y a la aromaticidad, un mayor contenido de heteroátomos, así como con un mayor peso molecular, hacen que los dímeros y trímeros de las moléculas de asfaltenos sean más estables (Rogel, 2000)(Pacheco-Sánchez, 2004)(Takanohashi, 2004). Los resultados de la espectrometría de IR (Tabla 4) sugieren que tras la oxidación hay un aumento en el contenido de oxígeno (heteroátomo) en las moléculas de asfaltenos, lo cual aumenta su peso molecular. Por ende, es de esperar que la oxidación tenga como consecuencia un aumento en la estabilidad de los empaquetamientos de las moléculas de asfaltenos. Estas observaciones podrían estar relacionadas con el número observado de moléculas por clúster de asfaltenos, así como en la altura resultante del clúster (parámetros  $M_y$  y  $L_c$  en la Tabla 4): los resultados indican que conforme las muestras se oxidan, hay un menor número de moléculas empaquetadas y, por ende, la altura del clúster disminuye. Es decir, si las transformaciones químicas producidas tras la oxidación aumentan la estabilidad de los clústers de asfaltenos, estas transformaciones podrían estar influenciando la cantidad de moléculas empaquetadas, de forma que se logre una mayor estabilidad neta en el clúster. Las implicaciones que tengan estas conformaciones sobre el comportamiento mecánico del betún están aún en estudio.

### 3.7 Cinética de oxidación del betún.

La cinética química estudia las velocidades de las reacciones y los mecanismos que las inducen. Por otro lado considera la variable tiempo en el estudio de las reacciones químicas y estudia el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos, tomando en cuenta la energía que debe invertirse en el proceso comúnmente llamada energía de activación,  $E_a$ .

#### 3.7.1 Comparación entre la oxidación en laboratorio y en campo

El procedimiento de envejecimiento en el laboratorio consiste en someter al betún a condiciones extremas de presión y temperatura, de forma que se acelere la oxidación. Sin embargo, durante la exposición del betún a la oxidación en campo, éste experimenta cambios químicos que son significativamente diferentes a aquellos producidos en el laboratorio. Lo anterior responde a que los factores ambientales, tales como radiación solar y humedad, producen tales cambios, y estas condiciones no pueden ser reproducidas en el horno PAV. A manera de ilustrar esto, la Figura 11 muestra la comparación entre espectros de IR de un betún que ha sido oxidado en el PAV y el mismo betún oxidado bajo condiciones ambientales durante 2 años.



**Figura 11** . Espectro de infrarrojo del betún luego de oxidación en el laboratorio (línea gris) y en el campo (línea negra)

A pesar de que los carbonilos y sulfóxidos se relacionan más comúnmente con la oxidación, es posible notar en la Figura 13 que la oxidación del material genera cambios químicos que van más allá de estos dos grupos funcionales. Por ejemplo, hay una reducción significativa en el contenido de carbonos alifáticos, tal como se observa en las señales a (2800-2900)cm<sup>-1</sup>. El incremento en el área de la señal del enlace carbono-carbono doble, localizada a 1600cm<sup>-1</sup> también se observa en

la Figura 13. Se cree que estos cambios específicos ocurren mediante un mecanismo de radicales libres, promovido por la radiación UV(Wang, 2012). Con base en lo anterior, se es posible notar:

1. Los carbonilos y los sulfóxidos están presentes luego de ambos tipos de oxidación, en laboratorio y en campo.
2. El procedimiento de oxidación en laboratorio involucra temperatura y presión alta, comparado con las condiciones de campo.
3. La radiación UV, un posible catalítico para la oxidación, está ausente durante la simulación de la oxidación en el laboratorio.

Además de estos puntos, se asume que la aparición de carbonilos y sulfóxidos está relacionada exclusivamente con la difusión de oxígeno en la lámina de betún, y que tal mecanismo ocurre durante ambos tipos de oxidación (acelerada y real). Por lo tanto, ya que la reacción de oxidación se da entre el betún y el aire, se considera que es de tipo heterogénea, ya que ambos reactivos están en distintas fases (un fluido y un gas).

### 3.7.2 Modelo Cinético

Antes de seleccionar un modelo cinético apropiado que describa la oxidación del betún, y con base en las consideraciones de la sección anterior, se establecen los siguientes supuestos:

1. Se asume que la producción de carbonilos y sulfóxidos con se debe solamente al oxígeno del aire.
2. Con base en lo anterior, la oxidación del betún es una reacción heterogénea en la cual el oxígeno (gaseoso) reacciona con las moléculas del betún (fluido).
3. Para reaccionar, el oxígeno debe difundir hacia el interior de la película de betún. En consecuencia, el modelo de cinético seleccionado debe describir tal mecanismo de transporte.
4. El procedimiento de oxidación efectuado en el laboratorio es isotérmico. La oxidación en campo es considerado isotérmico también ya que los cambios en temperatura no se consideran abruptos.

Con base en las consideraciones previas, se eligió la ecuación de rapidez de Ozawa (ecuación 6) para reacciones heterogéneas en condición isotérmica(Ozawa, 1992).

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura y  $\alpha$  es el grado de conversión de reactivos en productos en el tiempo  $t$ . El grado de conversión  $\alpha$ , está estrictamente relacionado con el mecanismo por el cual la reacción tiene lugar y, por ende, una ecuación descriptiva para éste debe seleccionarse en concordancia. En el caso de la formación de carbonilos y sulfóxidos en el betún (una reacción heterogénea) es necesario considerar que, para reaccionar, el oxígeno debe estar disponible en el sistema y, por tanto, la difusión aparece como su principal mecanismo de transporte. Adicionalmente, dado que el envejecimiento oxidativo involucra una película de betún, el modelo que describe adecuadamente la velocidad de reacción sería el modelo de difusión dimensional (D1) descrito en la ecuación 7 (Popescu, 1996).

$$\alpha^2 = kt \quad (7)$$

donde  $k$  es una constante.

El modelo de difusión D1 describe la velocidad de reacción que ocurre en un plano (1-dimensional) y para el cual el grado de conversión  $\alpha$  (cantidad de producto formado luego de una reacción) es proporcional al espesor de la capa del material (Ammar, 2006), que en nuestro caso, es el betún asfáltico. Si se observa una relación lineal al representar el cuadrado de la conversión de un determinado proceso en función del tiempo, puede considerarse que la ley de rapidez D1 describe adecuadamente dicho proceso. En tal caso, la pendiente sería igual a  $k$  y la intersección sería cercana a cero. De acuerdo con el propósito de este documento, el grado de conversión de carbonilo y sulfóxido en el betún se cuantificará en el tiempo de acuerdo con las ecuaciones 8 y 9.

$$\alpha_{C=O} = CI_t - CI_i \quad (8)$$

$$\alpha_{S=O} = SI_t - SI_i \quad (9)$$

donde  $\alpha_{C=O}$  y  $\alpha_{S=O}$  corresponden al grado de conversión de carbonilo y sulfóxido, respectivamente;  $CI_t$  y  $SI_t$  son los índices de carbonilo y sulfóxido en el tiempo  $t$ , respectivamente; y  $CI_i$  y  $SI_i$  son los índices iniciales de carbonilo y sulfóxido, respectivamente.

### 3.7.3 Cinética de la oxidación en el laboratorio y en campo

Con el fin de analizar el comportamiento cinético de los betunes expuestos a condiciones de oxidación acelerada, las muestras estudiadas se sometieron a varios ciclos de PAV. El cuadrado del grado de conversión correspondiente a los grupos carbonilo y sulfóxido de las muestras se

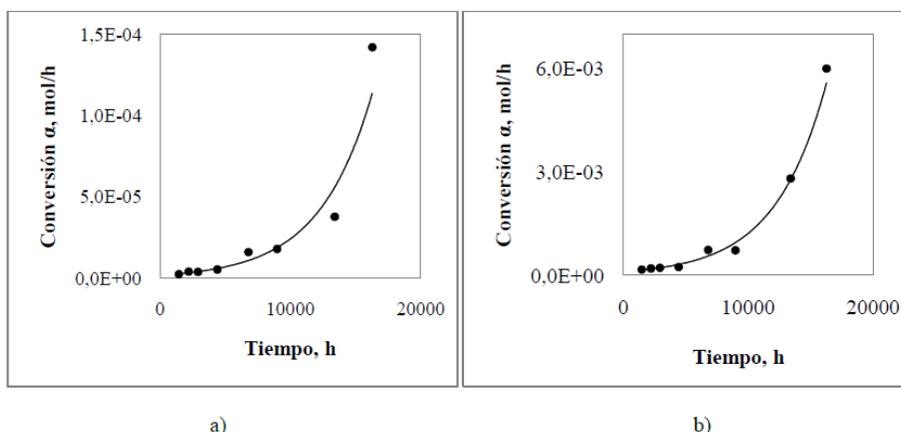
cuantificó en el tiempo. Se encontró una relación lineal entre las variables (Tabla 6), que apoya que el mecanismo de difusión D1 es seguido por las moléculas de oxígeno para reaccionar con el betún.

Se encontró que la energía de activación para la formación de sulfóxido es ligeramente menor que la de la formación de carbonilo, lo que significa que la producción de sulfóxido requiere menos inversión de energía y, por consiguiente, se produce fácilmente. En otras palabras, los betunes son más propensos a desarrollar sulfóxidos que carbonilos.

Según la Tabla 6, los valores de las energías de activación para la producción de carbonilo y sulfóxido son similares para los cinco betunes utilizados en este estudio. En consecuencia, se consideró que la selección de un betún para el envejecimiento en el campo sería representativo del comportamiento cinético de los cinco betunes, con respecto a la aparición de estos grupos funcionales. Por esta razón, el betún fue seleccionado aleatoriamente para ser sometido a oxidación ambiental durante dos años. Por lo tanto, de forma similar a las muestras tratadas con PAV, el cuadrado del grado de conversión de carbonilo y sulfóxido para el betún oxidado en el campo se cuantificó en el tiempo (Figura 12).

**Tabla 6.** Parámetros de ajuste lineal y Energías de Activación para la producción de carbonilo y sulfóxido en el PAV

Betún	Carbonilo				Sulfóxido			
	$R^2$	Pendiente ( $10^{-6}$ )	Intercepto ( $10^{-5}$ )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	Pendiente ( $10^{-6}$ )	Intercepto ( $10^{-5}$ )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Costa Rica2	0.9555	2.325	-3.758	40.24	0.9680	13.01	23.74	34.90
Costa Rica 1	0.9972	1.481	-1.759	41.64	0.9699	12.44	112.8	35.04
Nicaragua	0.9998	2.049	-2.359	40.63	0.8922	8.399	27.18	36.26
Bolivia	0.9906	1.415	-1.428	41.78	0.7648	13.72	40.17	34.74



**Figura 12.** Comportamiento cinético de la producción de a) carbonilos y b) sulfóxidos mediante el mecanismo D1 para el betún expuesto a condiciones ambientales

Según la Figura 12, se pueden observar dos etapas diferentes para la producción de carbonilo y sulfóxido: la primera etapa (hasta 6 meses) corresponde a un aumento lento de la conversión, seguido de un aumento exponencial de la conversión (de 9 a 24 meses). Estos hallazgos son consistentes con hallazgos previos (Xin, 2011), en los cuales la oxidación (cuantificada por cambios en el contenido de carbonilo de la muestra) se describe como una reacción en dos etapas, cada una con una tasa diferente (si se puede mencionar).

De acuerdo con la ecuación 6, la  $E_a$  se calcula a partir de la pendiente del ajuste lineal. Por lo tanto, suponiendo que los primeros 6 meses coincidan con una relación lineal, la  $E_a$  se calculó de esta manera para este conjunto de datos. Sin embargo, para obtener la energía de activación para la segunda etapa de las reacciones (de 9 a 24 meses, que se ajustan a un comportamiento exponencial) la ecuación exponencial resultante se linealizó. Los resultados muestran que, en el caso de la producción de carbonilo, la  $E_a$  aumenta de 64.65 kJ/mol (para la etapa lineal) a 98.32 kJ/mol (para la etapa exponencial). Se encontró una tendencia similar para la producción de sulfóxido, para la cual la  $E_a$  aumenta de 57.86 kJ/mol a 92.53 kJ/mol, para las etapas lineal y exponencial, respectivamente. Estos hallazgos podrían explicarse por el hecho de que en las primeras etapas del proceso de oxidación, la producción de carbonilo o sulfóxido involucra un mecanismo que requiere menos energía que para las últimas etapas, para las cuales la necesidad de energía aumenta probablemente debido a la mayor energía de los compuestos y productos iniciales. Estos hallazgos son consistentes con los valores reportados (Xin, 2011) en los que la reacción de velocidad alta muestra una  $E_a$  menor que la reacción de velocidad constante.

Además, es importante resaltar las diferencias en los valores de  $E_a$  encontrados entre los betunes oxidados en el laboratorio y en condiciones ambientales. Por ejemplo, la formación de carbonilo después de la oxidación en campo muestra una energía de activación que duplica el valor correspondiente obtenido en el laboratorio con el PAV. Es decir, las condiciones de temperatura y

presión del PAV hacen que las moléculas de betún reaccionen más fácilmente durante este procedimiento. Por otro lado, se puede observar que la energía de activación para la producción de sulfóxido es menor tanto para la oxidación en laboratorio como en campo, lo que significa que los sulfóxidos se forman más fácilmente en el aglutinante, en comparación con los carbonilos. Lo anterior no debe confundirse con que el PAV genera una mayor cantidad de carbonilos y sulfóxidos, sino que hace que se generen más rápido. Es importante reconocer que el efecto de la intemperie en el betún es mucho más drástico que la oxidación en el PAV.

## **CAPÍTULO 4**

### **ANÁLISIS REOLÓGICOS DE BETUNES OXIDADOS Y SU RESPUESTA A TEMPERATURAS INTERMEDIAS DE SERVICIO**

#### **4.1 Introducción**

Actualmente los experimentos a escala real están diseñados a condiciones de esfuerzo controlado, de tal forma que se introduce una carga y se observa la respuesta del material (ej. deformación). En contraste, en el laboratorio los ensayos de mezcla (ej. viga de fatiga) y betunes (ej. curvas de fatiga y LAS) se realizan a deformación controlada, introduciendo en las mediciones respuestas de relajación del betún, por lo que se hace difícil la modelación y correlación de estos ensayos a fatiga con la realidad de las carreteras.

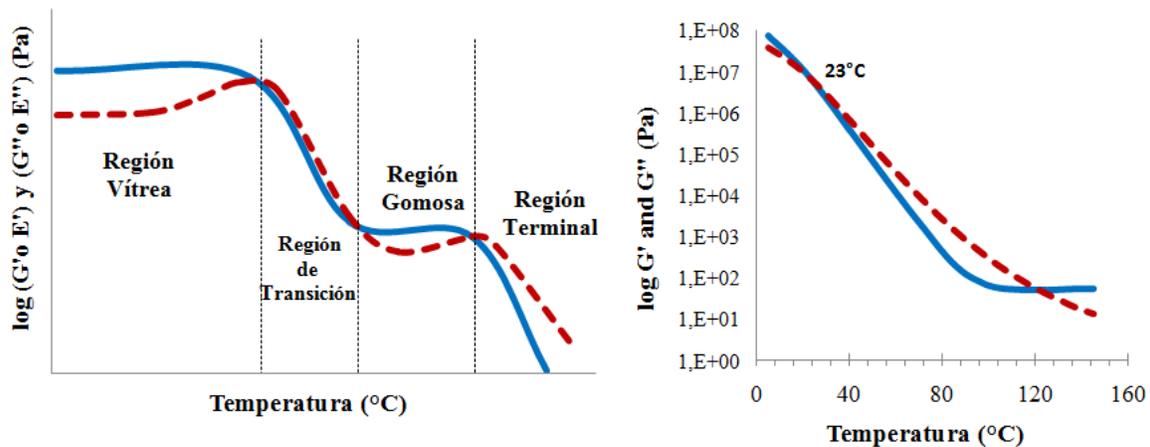
Basado en lo anterior, se propone el estudio reológico a esfuerzo controlado de la fatiga en betunes. Para el caso de temperaturas intermedias se debe contemplar la influencia de tres áreas esenciales que determinan la respuesta del material: modo de falla, temperatura de prueba y el cambio en la composición química del betún. Para este fin se realizó una revisión bibliográfica y una evaluación de los protocolos de ensayos a fatiga recomendados internacionalmente. En esta sección se propone un parámetro de evaluación de betunes a fatiga, que permite capturar fractura a temperaturas donde se espera exista únicamente deformación en el caso de betunes oxidados.

#### **4.2 La Temperatura de Prueba**

El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos se rige por la variación de la magnitud de los componentes viscosos y elásticos con la temperatura. La Figura 16a ilustra este comportamiento, en el que se distinguen cuatro regiones: región vidriosa, región de transición, región gomosa y región terminal. El movimiento y la disposición final de las moléculas definen las características mecánicas del polímero en las diferentes regiones del comportamiento viscoelástico. En la región vidriosa, el movimiento molecular se reduce: solo hay movimientos de traslación vibratorios o cortos. En esta región, las deformaciones están asociadas con la elongación y el acortamiento de la distancia de unión y los ángulos de unión. La región de

transición es, como su nombre lo indica, una transición desde la región vítrea de movimiento restringido a la región de gomosa, donde se producen configuraciones más complejas. En esta región, hay movimientos trasnacionales y configuracionales. El aumento de la temperatura promueve la movilidad y la flexibilidad de las moléculas y, por lo tanto, comienzan a comportarse como un fluido. En la región gomosa, las cadenas moleculares comienzan a moverse de una manera más rápida y coordinada. Esta movilidad rápida hace que las deformaciones y la relajación se produzcan casi instantáneamente. En esta región, el módulo material varía poco con la temperatura. Finalmente, en la región terminal, las moléculas tienen una mayor libertad de movimiento y los enlaces secundarios se rompen y se restablecen. En este punto, las deformaciones irreversibles ocurren debido a los cambios de configuración de largo alcance (Brinson, 2015) (Rosen, 1993) (Padmarekha, 2013).

Para evaluar el comportamiento mecánico del aglutinante de betún, se realizó un barrido de los componentes elásticos y viscosos a diferentes temperaturas (5-145) °C para el betún asfáltico Costa Rica 2 expuesto al envejecimiento en el campo durante seis meses. El barrido se realizó a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 1%. Los resultados se muestran en la Figura 16b.



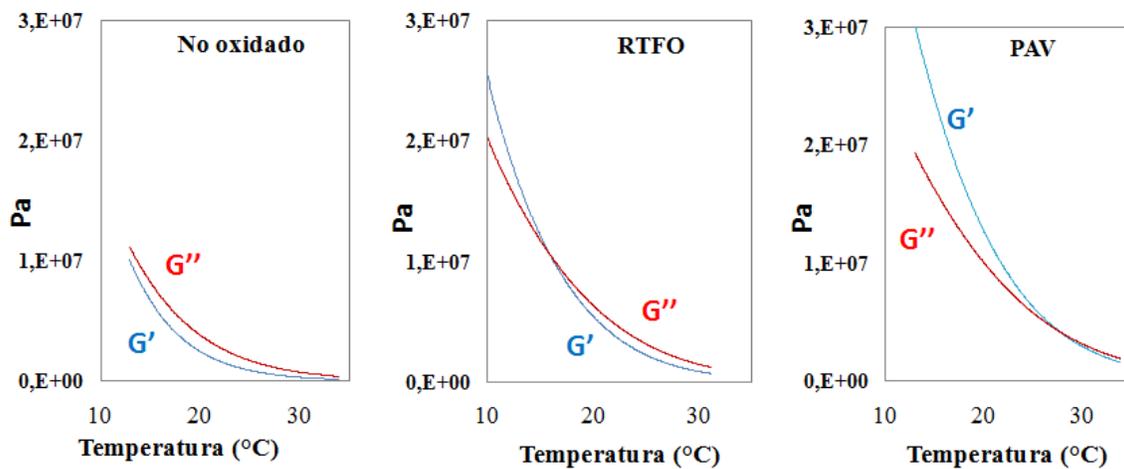
**Figura 13.** Variación del componente elástico,  $G'$  (línea azul continua) y componente viscoso  $G''$  (línea roja de puntos) con temperatura en a) materiales poliméricos, b) betún Costa Rica 1 oxidado PAV

De acuerdo con la Figura 13b, es posible observar en el betún asfáltico un comportamiento similar a un material polimérico. Sin embargo, es importante observar que debido a la composición heterogénea del betún, las regiones mostradas en la Figura 13a podrían superponerse o alargarse en el caso del aglutinante. Por lo tanto, en el betún asfáltico, se pueden encontrar varias transiciones de fase, como la fusión y las transiciones vítreas, que cubren un amplio rango de

temperatura. En otras palabras, estas transiciones no ocurren en puntos específicos en el betún, como es el caso en materiales homogéneos.

La importancia de este análisis es que la ubicación de los puntos de intersección entre  $G'$  y  $G''$  ( $23^{\circ}\text{C}$  en la Figura 16b) determina el comportamiento del betún a fatiga o deformación a una temperatura dada. Esta temperatura donde  $G' = G''$  en la Figura 13b indica el límite entre las regiones vítrea y de transición en el betún. En consecuencia, se espera que por debajo de esta temperatura, el material se comporte de manera rígida: el material se vuelve más elástico y aumenta la probabilidad de agrietamiento por fatiga. En este sentido, y considerando el comportamiento polimérico del betún (Polacco, 2006), se observa que la temperatura a la que  $G' = G''$  pueda ser un indicador importante de la oxidación en el betún. Se espera un aglutinante oxidado muestre un  $G' = G''$  a una temperatura más alta, en comparación con uno no oxidado.

Para ilustrar lo anterior, se controlaron los componentes elásticos y viscosos para las muestras de betún Costa Rica 2 a diferentes niveles de oxidación. En el análisis, se utilizó un barrido de temperatura de  $(5-34)^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 14.** Variación del componente elástico,  $G'$  (línea azul) y componente viscoso  $G''$  (línea roja) con temperatura en a) aglutinante no oxidado, b) aglutinante envejecido en RTFO y c) Betún oxidado PAV.

En el caso del betún asfáltico no oxidado (Figura 14a), la temperatura de Crossover (entrecruzamiento), está por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$ , lo que indica que la reología de dicho material está gobernada por la componente viscoso ( $G''$ ) en estos intervalos de temperatura.

Se encontró que la temperatura de cruce en el betún envejecido en RTFO es significativamente menor que para el betún tratado con PAV (Figuras 14b y 14c, respectivamente). Por lo tanto, para las muestras tratadas en laboratorio, el componente elástico rige la respuesta mecánica del material asfáltico envejecido en RTFO por debajo de  $16.4^{\circ}\text{C}$ , y para el betún envejecido en PAV, por debajo de  $27.5^{\circ}\text{C}$ . Esto implica que el betún es más susceptible a la fractura a temperaturas a

las que domina el componente elástico, en las regiones donde se reduce el movimiento molecular, una condición que se vuelve más importante en las muestras oxidadas.

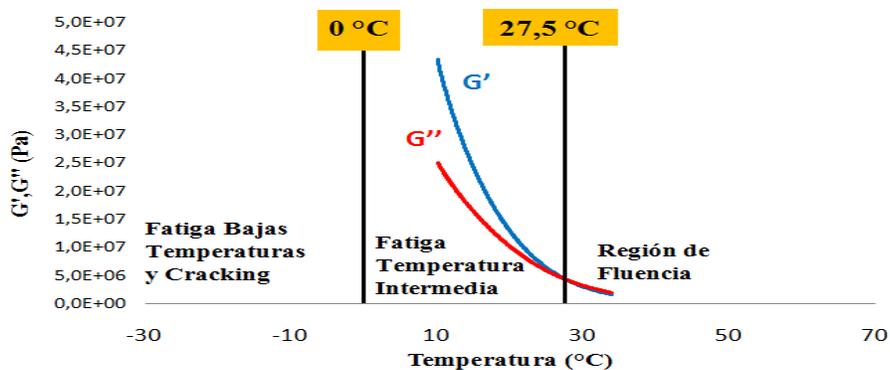
Los ensayos de fatiga en mezcla asfáltica se realizan a  $(20.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual muchos de los betunes asfálticos no son susceptibles a fatigarse. Esta condición generalizada en el ensayo se basa en la comodidad de alcanzar y controlar dicha temperatura, generando situaciones particulares cuando se realiza el ensayo:

- De acuerdo a la norma AASHTO T321-14 los especímenes de mezcla asfáltica se fallan a una sola temperatura ( $20^\circ\text{C}$ ), sin considerar la temperatura intermedia de desempeño del betún obtenida previamente en el DSR.

- Tanto en el DSR como en la viga de fatiga de mezcla asfáltica, no se tiene certeza de si la temperatura escogida para el ensayo refleja fielmente fatiga o si más bien se observa una deformación permanente en el espécimen.

- Cuando se comparan diferentes betunes a fatiga en el DSR es de suma importancia realizar el ensayo a una temperatura donde se tenga la certeza de que todas las muestras se fatiguen.

Con base en lo anterior, antes de realizar un ensayo de fatiga a temperaturas intermedias es necesario considerar el comportamiento del betún con la temperatura, para saber si el material es susceptible a la deformación o a la fractura. Por lo tanto, para encontrar el rango de temperaturas en el cual el betún experimenta fatiga a temperaturas intermedias, se realizó el barrido de temperatura en el DSR desde los  $(5-65)^\circ\text{C}$ , con una tasa de calentamiento de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ , con velocidad angular  $10\text{ rad/s}$  y con deformación de  $1\%$ , utilizando una geometría de  $8\text{mm}$  y un espesor de muestra de  $2\text{mm}$ , con el fin de conocer la temperatura de Crossover (entrecruzamiento), temperatura a la cual por debajo de esta, la probabilidad de que el betún asfáltico se fatigue aumenta. El betún a temperaturas muy bajas se encuentra en un estado pseudosólido donde es susceptible fractura. A temperaturas superiores al Crossover el betún asfáltico se encuentra en un estado donde la probabilidad de fatigarse es casi inexistente (Figura 15).



**Figura 15.** Influencia de la temperatura en el comportamiento a la fatiga del betún Costa Rica 2 oxidado en PAV

En la Figura 15, la temperatura de Crossover (temperatura a la cual  $G'=G''$ ) marca el inicio de la región de fatiga a temperatura intermedia, en esta región el módulo del material es bajo pero está asociado a la influencia de la componente elástica y cuando la carga es aplicada el material, este tiene probabilidad de fractura. Conforme la temperatura disminuye, el módulo aumenta brindando al material mayor capacidad de soporte hasta un punto donde su resistencia es máxima. Al seguir disminuyendo la temperatura cada vez más la estructura se tensiona y la movilidad molecular es baja, puesto que se reduce el volumen libre de las moléculas, al punto que con un pequeño esfuerzo aplicado, o de forma espontánea, el material se fractura.

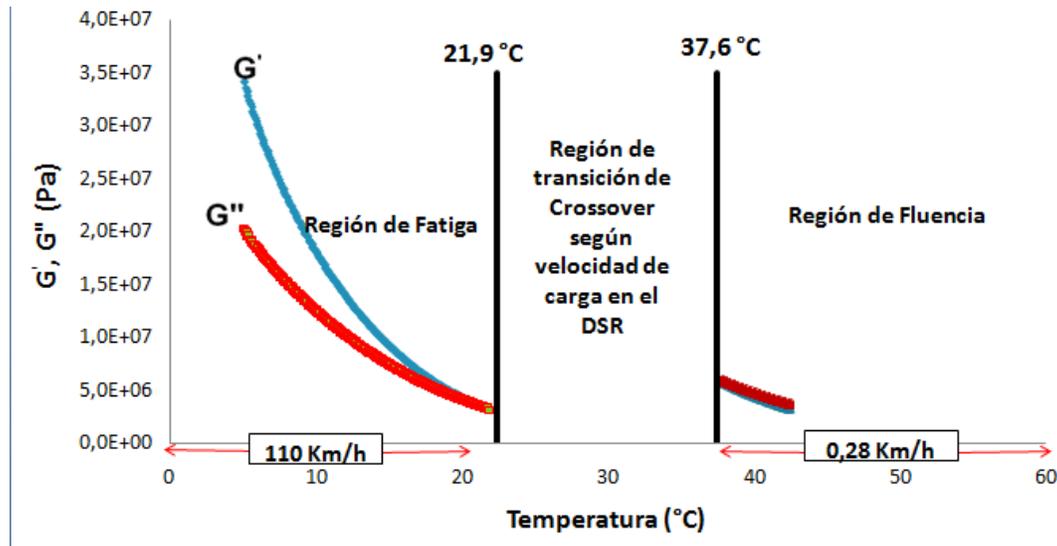
### 4.3 La Velocidad de Carga

Un aspecto importante a considerar es que el betún asfáltico es un material derivado del petróleo, de composición heterogénea y su comportamiento es viscoso o elástico dependiendo de la temperatura. A temperaturas bajas se comporta como un sólido y conforme esta incrementa su comportamiento es líquido (Rafael Ernesto Villegas-Villegas, 2012). Lo anterior refleja que el comportamiento del betún a fatiga no es estático, por lo tanto, no está asociado a una temperatura única. Esto puede relacionarse a que las fracciones del betún tienen consistencias distintas a distintas temperaturas, por lo que su comportamiento debe ser dinámico y ligado a la velocidad de carga. Por lo tanto, resulta importante analizar la influencia de la velocidad de carga sobre el comportamiento a fatiga a temperaturas intermedias de los betunes. Para lograr lo anterior se realizó un barrido de temperatura de (5-65) °C similar al mostrado en la Figura, el cual se realizó a una frecuencia de 10 rad/s, que corresponde a una velocidad de tráfico de 2.57km/h (Barksdale, 1973). Sin embargo, en carretera los vehículos no circulan a una sola velocidad, por el contrario, podrían encontrarse desde velocidades cuasi-estáticas hasta muy altas. Por esta razón, es necesario caracterizar el comportamiento a fatiga del betún sometido a todas estas velocidades. Para ello, se eligieron dos frecuencias, una que representa una velocidad cuasi-estática y otra que representa la velocidades máxima de diseño de la carretera (Figura 2). Se utilizó la ecuación de Barksdale (Barksdale, 1973) para la transformación de velocidad de carga a frecuencia en rad/s o Hz, tal que pudiesen utilizarse como variables en el DSR (Tabla 7).

**Tabla 7.** Velocidades de carga aplicadas en el DSR según la ecuación de Barksdale

Rapidez, $v/(\text{km h}^{-1})$	Rapidez angular, $\omega/(\text{rad s}^{-1})$	Frecuencia, $\Delta/(\text{s}^{-1})$	Tipo
0.231	1	0.159	Condición cuasi estática del betún
2.57	10	1.59	Frecuencia utilizada por SuperPave
90	295.30	47	Velocidad experimental

En la Figura 16 se muestra como cambia la temperatura de Crossover conforme cambia la velocidad de carga en el DSR. Los límites de esta región corresponden a las temperaturas a las cuales  $G' = G''$  a las velocidades de 0.28 km/h (21,9°C) y de 110km/h (37,6°C).



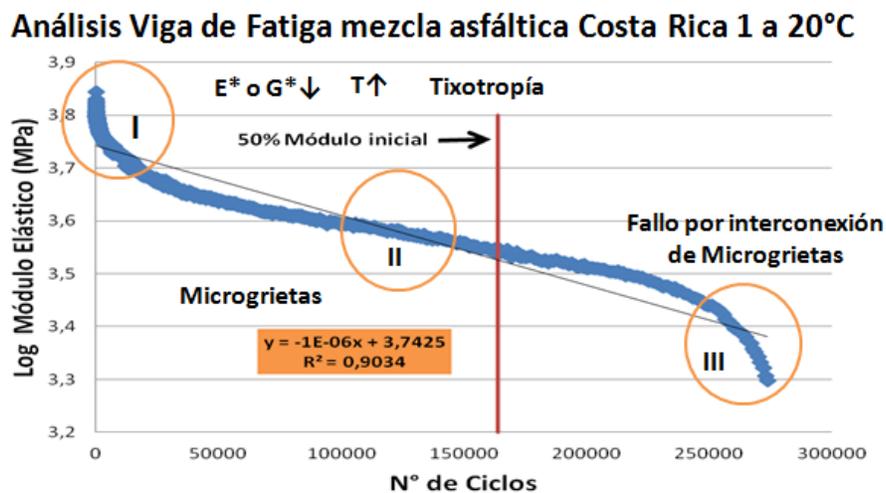
**Figura 16.** Influencia de la velocidad de carga sobre la temperatura de Crossover para el betún Costa Rica 2 PAV

Al evaluar el betún asfáltico Costa Rica 2 oxidado el horno PAV (Figura 17C), el cual se evaluó a 10 Rad/s (temperatura de protocolo del DSR) y en donde las condiciones de Crossover fueron 2,57 km/h (27,5°C). En la Figura 16 se varía la velocidad de carga utilizada por protocolo en los ensayos del Reómetro Dinámico de Cortante (DSR), los límites de esta región corresponden a las temperaturas a las cuales  $G' = G''$  a las velocidades de 0.28km/h (21,9°C) y de 90km/h (37.6°C). La temperatura de Crossover es dependiente de la velocidad de carga: si se mantiene la carga constante, una alta velocidad de aplicación de carga favorece la fatiga del material, mientras que una baja velocidad de aplicación favorece la deformación. En la Región de Fluencia que está por encima de los 37.6°C en donde, se espera que el betún exhiba una deformación, siempre que la velocidad de carga no supere los 90 km/h. Por otro lado, en la Región de Fatiga por debajo de los 21.9°C el betún es más propenso cada vez a la fractura, sin importar la velocidad de carga. Nótese que, en general, altas velocidades de carga rigidizan el betún y la probabilidad de fatiga se da a temperaturas más altas, por el contrario, bajas velocidades de carga favorecen la deformación del betún.

#### 4.4 El Tipo de Carga

En el año 2004, Soenen, De la Roche y Redelius (Soenen, 2004) determinaron leyes de fatiga de betunes con el reómetro de corte dinámico (DSR, por sus siglas en inglés). Se evaluaron muestras de 8 mm de diámetro y 2 mm de alto a deformación controlada, utilizando como criterio de falla la disminución del 50% del módulo inicial del material. Sin embargo, este ensayo no da una evidencia de daño por fractura del betún.

El modelo más utilizado para describir el fenómeno de la fatiga para mezcla asfáltica es el Modelo de Tres Fases, el cual se ha generalizado para betún asfáltico. En la fase I, se da una disminución del módulo complejo, lo cual es asociado a un aumento en la temperatura de la mezcla asfáltica por liberación de energía durante la prueba, una adaptación inicial y un cambio dependiente del tiempo de la viscosidad, también conocido como tixotropía (Di Benedetto H, 1997). La tixotropía es una disminución de la viscosidad de un material cuando se le incide al flujo y una recuperación en el tiempo cuando cesa la carga (Mewis J, 2009). Los betunes experimentan este fenómeno y ha sido ampliamente estudiado. Por otra parte, en la fase II, el módulo permanece constante o disminuye linealmente con el número de ciclos. A este punto, Di Benedetto y colaboradores afirman que la fatiga produce daños en forma de micro-grietas durante esta etapa. Finalmente, en la fase III, el módulo complejo cae repentinamente, dando lugar al fallo de la muestra. Lo que se cree que sucede en tal fase es que en algún momento las micro-fisuras generadas en la fase II se interconectan produciendo la falla (Di Benedetto H, 1997).



**Figura 17.** Curva de fatiga a deformación controlada de mezcla asfáltica medida en el laboratorio, preparada con asfalto Costa Rica 1

Como se observa en la Figura 17 en la región donde el módulo decrece en un 50%, no se observa una caída abrupta del mismo y se encuentra la curva en una región donde el comportamiento es lineal, esto es un primer indicio de que el criterio propuesto por Soenen no es del todo confiable.

En cuanto al Modelo de la Tres Fases, es importante observar la aparición del término tixotropía, el cual está relacionado con la fluencia de los materiales. De acuerdo a Barnes (Barnes, 1997), todos los líquidos con microestructura (partículas floculadas, alineación de fibras, distribución espacial de partículas o gotas, densidad de asociaciones moleculares en polímeros, entre otros) pueden mostrar tixotropía, puesto que ésta solamente refleja el tiempo necesario para pasar de un estado de la microestructura a otro y viceversa, desde diferentes estados de flujo hacia o desde el reposo. Como se mencionó anteriormente, la tixotropía hace que se reduzcan tanto el módulo como la viscosidad conforme se aplica carga y se restablezcan cuando esta se elimina (D. Lesueur, 1997)(L. Shan, 2010). De acuerdo con lo tratado, surge la incógnita de si verdaderamente se producen microgrietas en la fase II, para este ensayo en particular, pues no se ha variado la velocidad de carga, la temperatura de ensayo y no hay evidencia de un cambio en la composición química del betún. Conforme a lo anterior el efecto de la tixotropía de la fase I no puede desaparecer en la fase II, o sea, el betún pasa de una condición de flujo a una frágil. En este sentido, resulta necesario plantearse si los ensayos a deformación controlada muestran verdaderamente un daño a fatiga o si, por el contrario, el material experimenta relajación a estas condiciones de carga.

Las pruebas de fatiga en el betún están diseñadas generalmente a deformación controlada, puesto que generan formas de medir relativamente cómodas para el usuario, a considerar:

- La fácil comparación de mediciones de betunes de módulos muy distintos y la simplificación de ajustes reométricos en el ensayo.

- La fácil calibración de la deformación que se le aplica al betún para obtener un número de ciclos de carga pertinentes para observar la respuesta del material.

Por otro los ensayos a deformación permanente tienen sus limitaciones importantes y no reflejan la respuesta del material a fatiga, algunos aspectos a considerar son:

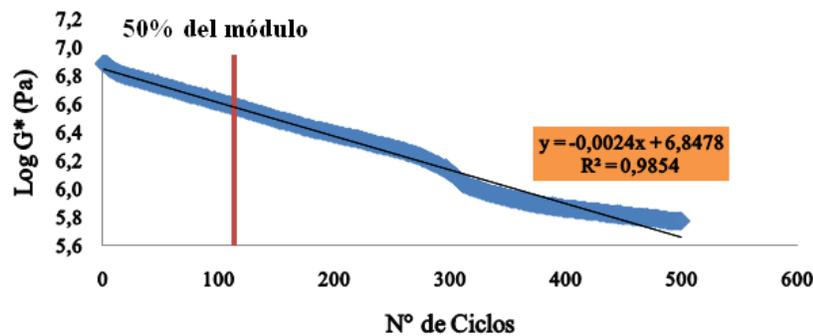
- Se induce al material a un nivel de deformación el cual no está relacionada con el efecto de la carga sobre el mismo.

- Para inducir en el material un nivel de deformación determinado, la carga aplicada es variable de acuerdo a la respuesta propia del material. Para betunes con una diferencia marcada de sus módulos, la prueba no es equitativa, pues para el material de mayor módulo el reómetro aplica una carga mayor que para el otro betún de menor módulo, esto para lograr el nivel de deformación deseado, pues el betún presenta un comportamiento pseudoplástico ya que la viscosidad o el módulo disminuyen conforme aumenta el esfuerzo de corte.

- En los cálculos de diseño se controla la carga y se calcula la respuesta del material, que en dado caso puede ser una deformación. Por ende, los ensayos a fatiga realizados a deformación controlada muchas veces no son consistentes con los cálculos de diseño, puesto que la carga aplicada es muy dependiente del módulo que tenga el betún.

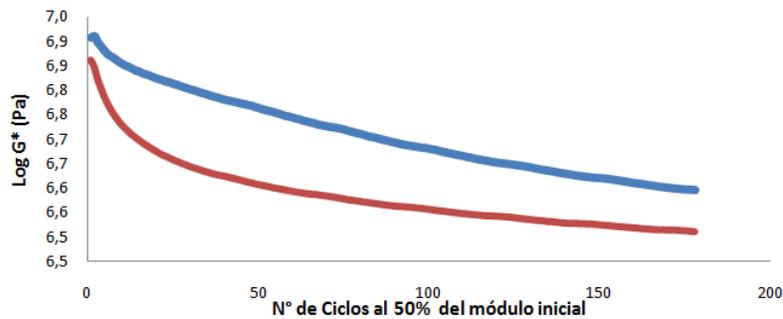
- El efecto de la deformación controlada y la velocidad de corte constante provoca una respuesta de relajación en el betún que lo inducen a un comportamiento tixotrópico.

Para corroborar fatiga a deformación controlada en el Reómetro Dinámico de Cortante (DSR), se procedió a medir la muestra aplicando una deformación controlada del 10%, a una frecuencia de 10rad/s con una geometría de 8mm y un espesor de muestra de 2mm a una temperatura de 20°C. El criterio de falla mayormente utilizado es considerar que existe una reducción del 50% del módulo inicial. En la Figura 21 se ilustra un ensayo bajo estas condiciones, realizado al betún Costa Rica 2.



**Figura 18.** Ensayo clásico de fatiga para el betún (Costa Rica 2) en el DSR

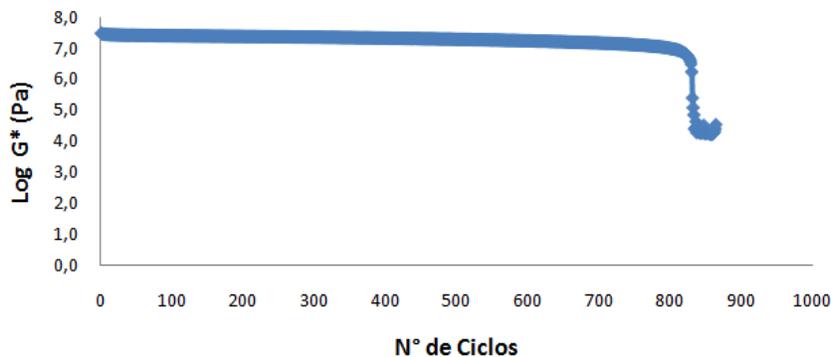
De acuerdo a la Figura 18, se destaca que el comportamiento del material es lineal como lo demuestra su coeficiente de correlación. Por otro lado, en la región donde el material pierde el 50% de su módulo se aprecia un alto grado de linealidad en su respuesta. Lo anterior evidencia que con cada ciclo de carga el módulo disminuye linealmente, producto de que en cada ciclo de deformación el material continuamente se relaja y entra en flujo. Para que el material fatigüe es necesario un cambio significativo del valor del módulo entre un ciclo y el anterior, lo cual no se observa en la Figura 18. Cuando tal caída abrupta sucede el material difícilmente recupera su módulo. Es bueno pensar que para que un material se fatigüe su comportamiento debe ser pseudo-sólido, en el caso de los betunes la componente elástica ( $G'$ ) debe ser dominante a la viscosa ( $G''$ ). Es importante notar en este punto que la fatiga es un fenómeno que produce una ruptura en el material y que producto de la separación producida en el betún, éste ni de manera espontánea ni fácil se puede unir, pues se necesita mucha energía para revertir ese proceso. Para ilustrar que en el ensayo convencional mostrado en la Figura 18 no se da la fatiga del material, se realizó una prueba de recuperación sobre el betún Costa Rica 2. La prueba consistió en realizar el ensayo de fatiga convencional y luego de que la muestra alcanzó el 50% del módulo inicial, se dejó reposar durante una hora para volver a realizar el ensayo. Los resultados se muestran en la Figura 19.



**Figura 19.** Recuperación de módulo luego de una hora de reposo (línea roja) tras el ensayo de fatiga convencional (línea azul).

Nótese en la Figura 19 que hay una recuperación del módulo de un 90%. Por otra parte, la caída más abrupta del módulo en la segunda aplicación del ensayo puede ser explicado en primer lugar, por la pérdida de forma de la muestra producto de los ciclos de deformación y a la memoria de las cargas aplicadas en el primer ensayo (materiales capaces de “recordar” su forma y capaces de volver a esa forma después de haber sido deformados). Por tanto que el betún pueda recuperar el módulo hace pensar que no se ha dado verdaderamente una fatiga en el material.

Por otro lado, cuando se realiza un ensayo a esfuerzo controlado en el DSR, la respuesta del material es completamente diferente a los resultados obtenidos a deformación controlada, pues se observa la caída abrupta del módulo y una no linealidad en el comportamiento del material. Lo anterior se evidencia en la Figura 20.



**Figura 20.** Ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

Como se observa en la figura 20 el material exhibe una pequeña disminución en su módulo, pero en aproximadamente 800 ciclos de carga se presenta una caída drástica en el modulo evidenciando fatiga en el betún. Por tanto, el fenómeno de fatiga a temperaturas intermedias según los resultados obtenidos es un proceso donde el material se deforma levemente en los ciclos

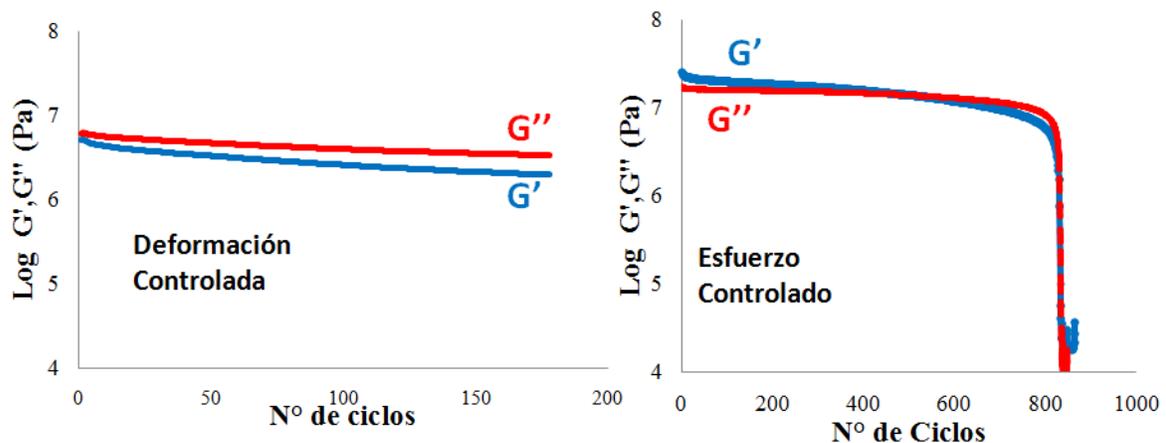
iniciales del ensayo, pero experimenta una caída abrupta del módulo en pocos ciclos de carga y no lo vuelve a recuperar.

Como se observa en la Figura 21 las muestras ensayadas a esfuerzo controlado evidentemente se fracturan y su estructura completamente se destruye.



**Figura 21.** Muestra de betún fracturado luego del ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

Cuando se analizan los dos métodos de ensayo a fatiga tanto en deformación como en esfuerzo controlado, es importante observar cómo es el comportamiento de sus componentes elástica ( $G'$ ) y viscosa ( $G''$ ) y cómo influyen en la respuesta del betún. En las Figura 27a y 27b se comparan los resultados obtenidos al evaluar el betún Costa Rica 2 a fatiga tanto a deformación controlada (10%) como a esfuerzo controlado (0.6MPa), a una temperatura de 20°C y a una frecuencia de 10 rad/seg.

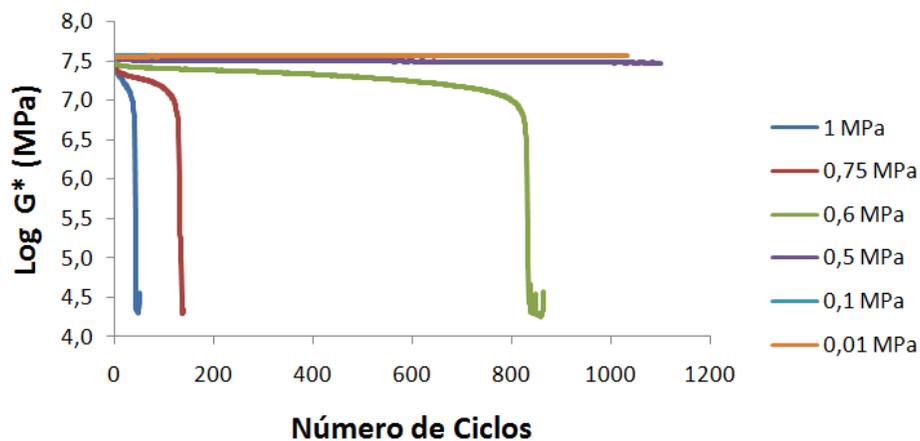


**Figura 22.** Comparación del comportamiento de las componentes elástica,  $G'$  (azul) y viscosa,  $G''$  (roja) en el ensayo de Fatiga a deformación controlada (10%) y a esfuerzo controlado (0.6 MPa) del betún Costa Rica 2

Como se observa en el ensayo a deformación controlada (Figura 27a), la componente viscosa ( $G''$ ) desde los primeros ciclos domina sobre la componente elástica ( $G'$ ) y el dominio se acentúa

conforme aumenta el número de ciclos. Este fenómeno evidencia una susceptibilidad al flujo del betún a lo largo del ensayo. Cuando se realiza el ensayo a esfuerzo controlado (Figura 27b) la respuesta del material es completamente diferente, pues las componentes elástica y viscosa compiten por el dominio del comportamiento del betún. En este caso, durante los primeros ciclos de carga la componente elástica domina el comportamiento del betún. Sin embargo, a medida que los ciclos de carga van en aumento existe una influencia cada vez mayor de la componente viscosa, la cual hace que el material tienda ligeramente al flujo, hasta que finalmente se rompe y ambas componentes caen en unos pocos ciclos de carga. Nótese que la componente elástica trabaja para recuperar el módulo, pero la viscosa se encuentra completamente descompensada, por lo que no existe posibilidad de recuperación, esto evidencia fatiga.

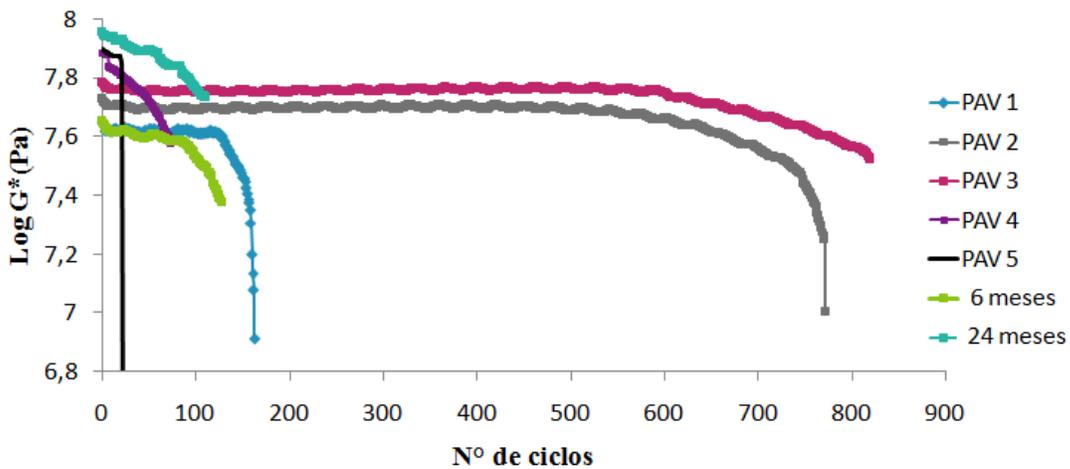
Los resultados demuestran que el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado simula mejor el fenómeno de fatiga en betunes. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que se debe calibrar la carga a aplicar tal que proporcione un número de ciclos pertinentes para poder describir el comportamiento del material. La carga necesaria dependerá de la rigidez del material. Por ejemplo, en la Figura 23 se muestra un barrido de la carga para la muestra de betún Costa Rica 2, donde se observa que la carga de 0.6 MPa es la óptima para obtener un número de ciclos adecuados para medir y comparar el comportamiento a fatiga. Cargas inferiores harían que el tiempo de ensayo sea extremadamente largo o que la muestra no fatigue. Cargas superiores generan un número muy escaso de ciclos de carga, lo cual no conviene porque brinda muy poca información del comportamiento de los betunes y dificulta comparar varios betunes.



**Figura 23.** Barrido de esfuerzos para determinación de la carga en el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

#### 4.5 Comparación entre condiciones de campo y múltiples ciclos de PAV en la oxidación de betún

Muchos investigadores en betún asfáltico son conscientes de que el método PAV no es lo suficientemente severo para emular las condiciones que se experimentan en campo. Muchos investigadores abogan por aumentar el número de ciclos de PAV (realizar 2 o 3 veces el PAV sobre la misma muestra), con el fin de poder predecir de forma más adecuada el fallo a fatiga del betún asfáltico en el tiempo. El betún asfáltico Costa Rica 2 fue expuesto a múltiples ciclos de PAV y oxidación de campo se probaron de acuerdo con la metodología descrita anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en Figura 24.



**Figura 24.** Comparación de los resultados de la prueba de fatiga a esfuerzo controlado para betún Costa Rica oxidadas en condiciones ambientales durante 6 y 24 meses y en laboratorio hasta 5 ciclos PAV.

En este punto, es importante recordar que según el análisis químico, el proceso de oxidación debido al PAV es incompleto en comparación con la oxidación de campo. Como se muestra en la Figura 29, la oxidación lograda con el PAV es menos drástica que la oxidación de 6 meses campo. En consecuencia, esta oxidación incompleta del PAV hace que el betún asfáltico sea más resistente a la fatiga que aquellos expuestos a condiciones de campo. Por otro lado, se observó que la muestra expuesta 24 meses experimenta un aumento en su módulo, pero su resistencia a los ciclos de fatiga se reduce por un aumento en su fragilidad.

Como se muestra en la Figura 24, conforme se aumentan los ciclos de PAV, el módulo del betún aumenta. En el caso de las muestras sometidas a 1, 2 y 3 ciclos de PAV consecutivos, el betún se vuelve cada vez más resistente a la fatiga, lo que se evidencia por la resistencia creciente a los ciclos de carga. Por otro lado, aunque el módulo de las muestras oxidadas después de 4 y 5 ciclos de PAV aumenta, el material se vuelve frágil y puede soportar un menor número de ciclos de carga, en comparación con el material menos oxidado. Por lo tanto, el aumentando en el número de ciclos de PAV debe hacerse con precaución, ya que como se observa esto podría favorecer la

resistencia a la fatiga del betún. Para validar los hallazgos para la muestra de Costa Rica 2, se realizó el mismo análisis utilizando varias fuentes de aglutinante. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Resultados de fatiga a Esfuerzo Controlado

Betún	Condición	Módulo inicial, $G_0/(MPa)$	Módulo de falla, $G_f/(MPa)$	Número de ciclos, $N_c/(adim)$
Costa Rica 2	PAV 1	44.3	22.4	158
	PAV 2	53.4	22.8	762
	PAV 3	60.6	33.2	820
	PAV 4	76.6	37.7	73
	PAV 5	79.5	70.1	21
	6 meses intemperie	44.9	23.6	128
	24 meses intemperie	89.4	54.0	111
Bolivia	PAV 1	22.5	2.04	239
	PAV 2	26.3	2.62	381
	PAV 3	29.4	2.99	607
	PAV 4	31.7	7.53	36
	PAV 5	34.3	10.7	22
El Salvador	PAV 1	32.0	11.4	283
	PAV 2	57.9	20.4	893
	PAV 3	55.3	31.3	178
	PAV 4	57.7	42.0	15
	PAV 5	68.5	58.3	7
Nicaragua	PAV 1	33.3	12.4	539
	PAV 2	39.1	13.3	780
	PAV 3	42.2	28.3	1060
	PAV 4	44.5	33.7	153
	PAV 5	69.8	34.2	109

## CAPÍTULO 5

### EL MÉTODO RHEO-PLUS Y LA RELACIÓN ENTRE FTIR Y DSR EN BETUNES OXIDADOS Y ENVEJECIDOS

#### 5.1 Introducción

Las transformaciones químicas que le ocurren al betún con la oxidación se caracteriza por la oxigenación de las moléculas, así como por el incremento en la cantidad de dobles enlaces y aromaticidad(Yang X. Y.-B., 2015). Tales transformaciones alteran las respuestas reológicas y

mecánicas del material, puesto que lo vuelven más frágil y susceptible a la fractura (Petersen, 2009). Esto aumenta la polaridad y rigidez del material. Como consecuencia, su respuesta elástica incrementa y se altera su reología. Estas transformaciones son importantes para determinar el desempeño del pavimento durante su vida útil. Por tal razón, el objetivo de esta sección es caracterizar de manera integral la oxidación del betún y relacionar los cambios observados con su respuesta mecánica. En consecuencia, se espera que la componente elástica del betún se vuelva más importante conforme avanza la oxidación en el betún, lo que a su vez viene acompañado por una reducción en la componente viscosa del material. De esta forma, la correcta interpretación de la contribución de las componentes elástica y viscosa a la reología del betún resulta útil en la caracterización y predicción del desempeño del mismo. Una contribución alta de la componente elástica podría representar un aumento en la susceptibilidad del betún a la fractura, lo que a su vez está relacionado a la capacidad de disipación de energía del material: se espera que un betún rígido (oxidado) sea menos eficiente en la disipación de energía por flujo, ya que sus moléculas tendrán movilidad reducida, en comparación con un betún menos rígido (no oxidado).

## 5.2 Método RHEO-PLUS y la relación entre FTIR y DSR en betunes oxidados y envejecidos

El Método RHEO-PLUS se basó en el análisis muestras de betún provenientes de diversos países de Latinoamérica, a los cuales se les realizó el barrido de temperatura a condiciones no-envejecida, RTFO y PAV. Adicionalmente, a manera de comparación, se analizó la muestra Costa Rica 2 tras ser expuesta a diferentes niveles de oxidación a la intemperie (6; 12 y 24 meses). Los resultados de la Temperatura de Crossover se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Temperatura de entrecruzamiento de muestras de betunes a diferentes niveles de oxidación

Betunes	Temperatura, $T/(^{\circ}\text{C})$ ( $G'' > G'$ )			
	Original	RTFO	PAV	Intemperie
Guatemala 1	<10	12.1	22.5	-
Guatemala 2	<10	13.1	25.1	-
Nicaragua	<10	13.2	22.5	-
Bolivia	<10	17.2	27.9	-
Costa Rica 1	<10	12.5	25.5	-
Costa Rica 2	<10	16.4	27.7	-
Costa Rica 2 (6 meses)	-	-	-	23.4
Costa Rica 2 (12 meses)	-	-	-	30.3
Costa Rica 2 (24 meses)	-	-	-	33.8

Según la Tabla 9, la temperatura de Crossover de los componentes viscoso y elástico es inferior a 10°C para las muestras de betún no envejecido. Por otro lado, las muestras envejecidas con RTFO muestran temperaturas de Crossover superiores a 10°C. Vale la pena señalar que en este nivel de envejecimiento térmico se espera un aumento en la cantidad de sulfóxidos en el material y la

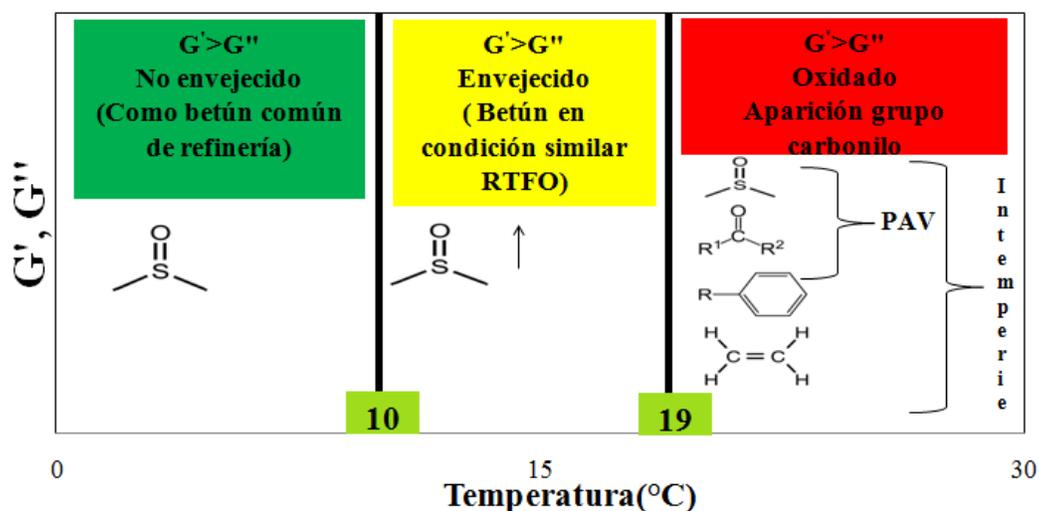
formación del carbonilo en una cantidad muy pequeña. Cuando las muestras se someten a oxidación térmica en el PAV, las temperaturas del Crossover superan los 19°C, lo que se acompaña de un aumento significativo en la cantidad de sulfóxidos y la aparición cuantificable de los carbonilos, como se espera para este tipo de muestras oxidadas. También se debe tener en cuenta que para los betunes altamente oxidados (5 ciclos de PAV consecutivos) el Crossover se produce a una temperatura a la que se espera la deformación. Esto es consistente con los datos en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Áreas de señal de carbonilo ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) y sulfóxidos ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) para betunes seleccionados

Betunes	Condición	Longitud de onda, $\lambda/(\text{cm}^{-1})$	
		1700	1030
Costa Rica 2	Original	0.010	0.107
	RTFO	0.019	0.194
	PAV	0.129	0.672
Nicaragua	Original	0.020	0.173
	RTFO	0.048	0.201
	PAV	0.133	0.760
Bolivia	Original	0.001	0.161
	RTFO	0.018	0.192
	PAV	0.153	0.515

Es importante tener en cuenta que la temperatura de Crossover del betún asfáltico colocado al aire libre durante un período de 3 años excede el valor correspondiente a los betunes oxidados con PAV, que pretende simular la oxidación del betún después de 10 años de servicio. Lo anterior puede explicarse por los análisis químicos previos (Tabla 3), donde se observó que la oxidación del betún en el PAV es incompleta en comparación con la oxidación de campo. La foto oxidación del betún produce estructuras rígidas con mayor polaridad, lo que podría generar un aumento en la rigidez del material a medida que avanza el nivel de oxidación del campo. Esto explicaría el aumento significativo en la temperatura de Crossover de las películas oxidadas en el campo en comparación con el envejecimiento térmico. Lo anterior sugiere que el envejecimiento en PAV es un método menos severo para simular el condicionamiento oxidativo de los betunes, ya que no se toman en cuenta las reacciones foto-oxidativas: se pierde información importante sobre la composición química del betún y su respuesta mecánica final.

La Figura 30 el Método RHEO-PLUS resume los hallazgos de las Tablas 9 y 10, y muestra la relación entre la reología y la composición química de los betunes.



**Figura 25.** Método RHEO-PLUS, evaluación reológica del nivel de envejecimiento y oxidación del betún y su relación con la composición química.

Según la Figura 25 y los datos de la Tabla 9, el Método RHEO-PLUS relaciona mediante un ensayo reológico (barrido de temperatura en el DSR desde los (5-65) °C, con una tasa de calentamiento de 0.5°C/min, con velocidad angular 10 rad/s y con deformación de 1%, utilizando una geometría de 8mm y un espesor de muestra de 2mm) una relación entre la temperatura de Crossover y la química del betún, con el cuál es posible determinar si un betún es envejecido, oxidado o está en un estado óptimo. El Método RHEO-PLUS se resume en la Figura 30 y asume:

1- Cuando se realiza el barrido de temperatura y la temperatura de Crossover ( $G' = G''$ ) por debajo de 10°C (área verde resaltada), el betún asfáltico está en un estado óptimo, o sea en condiciones no envejecidas. Se espera que un betún con una temperatura de Crossover más baja tenga una vida útil más larga a fatiga a temperaturas intermedias.

2- Los betunes que tienen una temperatura de Crossover entre (10-19)°C generalmente tienen un contenido de sulfóxido más alto que un betún no envejecido (Tablas 9 y 10). Por lo tanto, se espera que los betunes con una temperatura de Crossover dentro de este rango están envejecidas. Un betún asfáltico dentro de este rango de temperaturas de Crossover son muy susceptibles a oxidarse, principalmente en muestras de betunes con temperaturas de cruce cerca del límite superior.

3-Si la temperatura de Crossover es superior a 19°C, el betún está oxidado. Esto es debido al hecho las muestras que exhiben este comportamiento muestran la presencia de especies químicas tales como carbonilos y un contenido importante en sulfóxidos, como es el caso de las muestras envejecidas con PAV. Para muestras expuestas a condiciones de campo, se observa un aumento en moléculas aromáticas e insaturadas, acompañado por el aumento en carbonilos y sulfóxidos.

La contribución más importante del El Método RHEO-PLUS es que relaciona la composición química del aglutinante de betún con su respuesta mecánica. Cabe señalar que las pruebas

reológicas no reemplazan análisis químicos. Sin embargo, en el caso específico de los hallazgos de la Figura 30, un análisis reológico simple puede facilitar la selección del material.

## CAPÍTULO 6

### PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS BETUNES OXIDADOS

#### 6.1 Introducción

La estimación de la energía superficial de los betunes se realizó mediante la obtención del ángulo de contacto formado entre la superficie sólida del material de interés y una gota de un disolvente determinado. La superficie de betún se preparó al calentar una porción de la muestra hasta que estuviese fluida, se vertió sobre un portaobjetos limpio y seco y se introdujo en el horno a 100 °C hasta que la película de betún resultante fuese homogénea y lisa. Se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente en una desecadora. Tanto los disolventes requeridos como las películas de betún se mantuvieron a 20 °C al menos 24 horas antes de cada medición (Aguar-Moya, 2016).

La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial está dada por la ecuación 10 (Van Oss, 1988).

$$\gamma_l^T (1 + \cos \theta_{sl}) = 2(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+}) \quad (10)$$

donde los subíndices  $l$  y  $s$  se refieren al líquido y al sólido,  $\theta_{sl}$  es el ángulo de contacto formado entre el sólido y la gota del líquido,  $\gamma_l^T$  es la energía superficial total del disolvente empleado,  $\gamma_l^{LW}$ ,  $\gamma_l^+$  y  $\gamma_l^-$  son los componentes dispersivo, ácido y básico de la energía superficial, respectivamente. Dado que la ecuación 10 tiene tres incógnitas (correspondientes a los componentes de la energía superficial del sólido), es necesario emplear un mínimo de tres disolventes para obtener un sistema de tres ecuaciones que pueda ser resuelto con una matriz (Hefer, 2006) (Arabani, 2011) (Wei, 2012) (Nejad, 2013).

El otro método a analizar es el ensayo de Fuerza de Adherencia del Bitumen (BBS, del inglés Bitumen Bond Strength) se llevó a cabo de acuerdo a la normativa AASHTO TP-91 (2013), utilizando un instrumento evaluador de la adherencia neumática a la tensión (PATTI, del inglés Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument). El ensayo tiene como objetivo evaluar la adhesión de una película de betún sobre la superficie de agregado, mediante la cuantificación de la fuerza requerida para separar ambos materiales.

Las muestras de agregado tipo grava se obtuvieron al extraer núcleos de las piedras correspondientes, los cuales fueron rebanados y pulidos con una lija 280 para asegurar la

uniformidad de la superficie. Las muestras fueron lavadas con agua destilada y colocadas en el baño ultrasónico durante 1 hora para remover contaminantes remanentes en la superficie.

Por otro lado, en un tornillo metálico se pesó ( $0.40 \pm 0.05$ ) g de las muestras de betún y estos fueron presionados sobre la superficie de agregado.

## 6.2 Energía superficial

Las propiedades de superficie de los disolventes utilizados en la medición de la energía superficial, así como los resultados obtenidos para los betunes analizados y distintas fuentes de agregado se enlistan en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Energía superficial de los líquidos de prueba, betunes y agregados

Material	Identificación	$\gamma^T$ /(erg cm <sup>-2</sup> )	$\gamma^{LW}$ /(erg cm <sup>-2</sup> )	$\gamma^+$ /(erg cm <sup>-2</sup> )	$\gamma^-$ /(erg cm <sup>-2</sup> )
	Agua	72.8	21.8	65.0	10.0
Líquido de prueba	Glicerina	64.0	34.4	16.9	12.9
	Etilenglicol	48.0	31.4	1.58	42.5
	Formamida	58.0	35.6	1.95	65.7
	Control	15.6	11.3	4.17	1.14
Betún	RTFO	15.8	13.0	3.11	0.66
	PAV	18.8	17.2	3.33	0.19
	6 meses intemperie	17.8	13.4	4.19	1.12
Agregado	Grava 1	16.6	7.37	5.30	4.06
	Grava 2	18.3	16.9	2.11	0.22
	Grava 3	14.9	6.37	7.26	2.51

\* De acuerdo a la escala establecida por Della Volpe (Della Volpe y Siboni, 1997)

Los datos de energía superficial presentados en la Tabla 11 indican que la oxidación térmica del betún (RTFO y RTFO+PAV) tiene como consecuencia un aumento en la energía superficial total del betún. De manera individual, es posible observar que el componente dispersivo aumenta luego del envejecimiento térmico. Por otro lado, se observa una disminución en los componentes polares, particularmente en la basicidad del betún. Con respecto a la oxidación durante 6 meses a la intemperie, se observa igualmente un incremento en la energía superficial total del betún al compararlo con el betún control. En este caso, el componente dispersivo es el que experimenta un incremento, mientras que la acidez y la basicidad del betún permanecen invariables luego de este tipo de oxidación. Estos resultados sugieren que el envejecimiento térmico es más sensible a la transformación de los grupos polares. Sin embargo, nótese que un tras un período corto de envejecimiento a la intemperie, se tiene como resultado un betún cuyo valor de energía superficial total es cercano al del betún oxidado en PAV. Lo anterior apunta nuevamente a que el

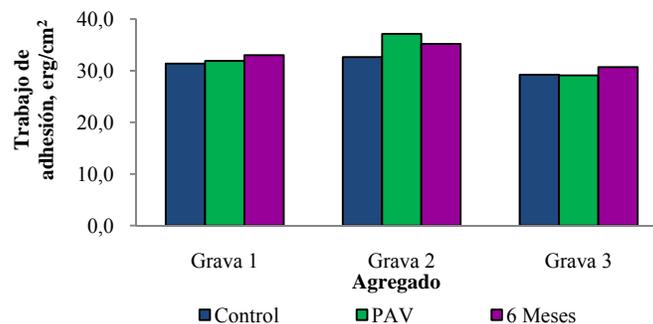
procedimiento PAV podría no estar simulando de forma eficiente las transformaciones químicas que le ocurren al betún durante la oxidación, y esto conlleva a una pobre predicción de propiedades fundamentales de una mezcla asfáltica, desde la compatibilidad betún-agregado y la susceptibilidad ante el daño por humedad, hasta el desempeño mecánico del betún. La carencia más importante de este tipo de envejecimiento es que omite el efecto de la radiación ultravioleta sobre la oxidación del betún (Petersen, 2009). La radiación UV es crucial en las reacciones radicalarias que tienen lugar en los betunes asfálticos durante su vida de servicio y se ha encontrado que la exposición a este factor genera betunes más rígidos, con menor capacidad mecánica (Xiao F. N., 2013)(Xiao F. A., 2015).

### 6.3 Energía superficial

A partir de los valores de la energía superficial de betunes y agregados es posible calcular la compatibilidad entre ambos, expresada como trabajo de adhesión,  $W_{AB}$  (Little & Bhasin, 2006) (ecuación 11). En la Figura 31 se muestra el  $W_{AB}$  de las distintas combinaciones betún-agregado analizadas en este estudio.

$$W_{AB} = \gamma^A + \gamma^B - \gamma^{AB} \quad (11)$$

donde  $\gamma^A$  y  $\gamma^B$  representan la energía superficial del agregado y el betún, respectivamente;  $\gamma^{AB}$  es la energía de la interfaz betún-agregado.



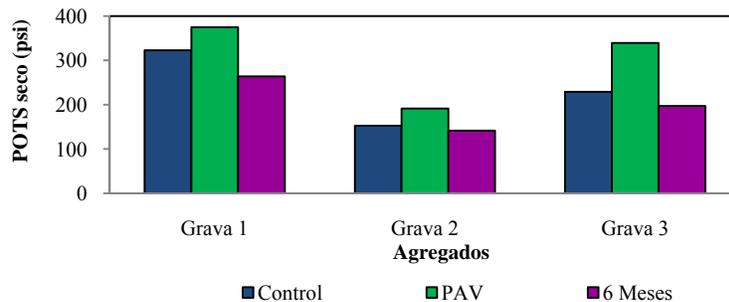
**Figura 26.** Trabajo de adhesión entre los betunes control y oxidados y distintas gravas

Es importante destacar que para que una combinación betún-agregado sea compatible, el valor del trabajo de adhesión debe ser tan alto como sea posible. Con base en este criterio y de acuerdo con la Figura 26, es posible observar que el betún control es el que posee una menor compatibilidad con los agregados. Lo cual es esperable debido a posee el menor valor de energía superficial. Con respecto a los betunes oxidados a la intemperie y en PAV, cuyos valores de energía superficial son similares, se observa que el primero presenta la mayor compatibilidad con

dos de los tres agregados analizados y, por lo tanto, se espera que tenga mejores propiedades adhesivas. Además, es importante destacar que las interacciones dispersivas, es decir, aquellas que tienen lugar entre moléculas no polares, favorecen la adhesión entre el betún y el agregado (Baldi-Sevilla, 2016). Por tanto, el aumento observado en la dispersividad del betún luego de los envejecimientos favorece la adhesión, tal como se observa en la Figura 26.

#### 6.4 Evaluación mecánica de la adhesividad de betunes oxidados

Las transformaciones químicas que experimenta el material con la oxidación determinan de manera compleja sus propiedades adhesivas resultantes. Al respecto, es importante señalar que el proceso de adhesión entre el betún y el agregado va más allá de las interacciones fisicoquímicas. En la adhesión se involucran asimismo las propiedades físicas y termodinámicas de ambos materiales, tales como la porosidad y la forma del agregado, la rigidez del betún y la manera en la que éste disipa la energía en una mezcla asfáltica. Tales variables podrían causar desviaciones en el comportamiento del betún predicho a partir de su energía superficial y de su microestructura. Para evaluar este aspecto, se analizó la capacidad adhesiva de los betunes oxidados por medio del ensayo BBS. Los resultados obtenidos expresados como valores de POTS seco (del inglés Pull Off Tensile Strength) se ilustran en la Figura 14 y representan la fuerza requerida para separar al betún de la superficie del agregado, en condiciones secas. Por tanto, un mayor valor de POTS seco es indicativo de una mayor adhesión entre el betún y el agregado.



**Figura 27.** Valores de POTS para las combinaciones betún-agregado

Los datos obtenidos en WAB y AFM sugieren que, desde el punto de vista termodinámico y micromecánico, la oxidación mejora la compatibilidad del betún con materiales silíceos, como las gravas. Por lo tanto, se espera que los betunes oxidados generen mayores POTS en la prueba BBS, comparados con el betún control. Este comportamiento se observa en la Figura 27, donde el betún PAV es el que genera los valores más altos de POTS. Sin embargo, se observa que el betún oxidado a la intemperie genera los valores de POTS más bajos, contrario a lo esperado. Lo anterior sugiere que de la calidad de la interfaz producida con este betún está determinada por otros

factores, tales como la manera en la que el material disipa la energía al ser sometido a la tensión en el ensayo BBS, siendo un material frágil susceptible a la falla cohesiva.

## CONCLUSIONES

1- El envejecimiento en PAV es un método menos severo para simular el condicionamiento oxidativo de los betunes, ya que no se toman en cuenta las reacciones fotooxidativas: se pierde información importante sobre la composición química del aglutinante y su respuesta mecánica final.

2- Las transformaciones químicas producidas tras la oxidación aumentan la estabilidad de los clústers de asfaltenos.

3- Es importante resaltar las diferencias en los valores de  $E_a$  encontrados entre los betunes oxidados en el laboratorio y en condiciones ambientales. La formación de carbonilo después de la oxidación en campo muestra una energía de activación que duplica el valor correspondiente al obtenido en el laboratorio con el PAV.

4- La ubicación de los puntos de intersección entre  $G'$  y  $G''$  determina el comportamiento del betún a fatiga o deformación a una temperatura dada. Esta temperatura donde  $G' = G''$  indica el límite entre las regiones vítrea y de transición en el betún. En consecuencia, se espera que por debajo de esta temperatura, el material se comporte de manera rígida: el betún se vuelve más elástico y aumenta la probabilidad de agrietamiento por fatiga.

5- Se observa que la temperatura a la que  $G' = G''$  pueda ser un indicador importante de la oxidación en el betún. Un betún oxidado muestra un  $G' = G''$  a una temperatura más alta, en comparación con uno no oxidado.

6- La temperatura de Crossover (temperatura a la cual  $G' = G''$ ) marca el inicio de la región Sol-Gel, en esta región el módulo del material es bajo pero está asociado a la influencia de la componente elástica y cuando la carga es aplicada al material, este tiene probabilidad de fractura. Conforme la temperatura disminuye, el módulo aumenta brindando al betún mayor capacidad de soporte hasta un punto donde su resistencia es máxima. Al seguir disminuyendo la temperatura cada vez más la estructura se tensiona y la movilidad molecular es baja, puesto que se reduce el volumen libre de las moléculas, al punto que con un pequeño esfuerzo aplicado, o de forma espontánea, el material se fractura.

7- El comportamiento a fatiga es dependiente de la velocidad de carga: si se mantiene la carga constante, una alta velocidad de aplicación de carga favorece la fatiga del material, mientras que una baja velocidad de aplicación favorece la deformación.

8- El efecto de la deformación controlada y la velocidad de corte constante provoca una respuesta de relajación en el betún que lo inducen a un comportamiento tixotrópico.

9- Cuando se realiza un ensayo a esfuerzo controlado en el DSR, la respuesta del material es completamente diferente a los resultados obtenidos a deformación controlada, pues se observa la caída abrupta del módulo y una no linealidad en el comportamiento del material.

10- El fenómeno de fatiga a temperaturas intermedias según los resultados obtenidos es un proceso donde el material se deforma levemente en los ciclos iniciales del ensayo, pero experimenta una caída abrupta del módulo en pocos ciclos de carga y no lo vuelve a recuperar.

11-El aumento en el número de ciclos de PAV, COMO internacionalmente se propone, debe hacerse con precaución, ya que como se observa esto podría favorecer la resistencia a la fatiga del betún.

12- La contribución más importante del Método RHEO-PLUS es que relaciona la composición química del aglutinante de betún con su respuesta mecánica.

13- Las interacciones dispersivas, es decir, aquellas que tienen lugar entre moléculas no polares, favorecen la adhesión entre el betún y el agregado, por tanto, el aumento en la dispersividad del betún luego de los envejecimientos favorece la adhesión.

14- La oxidación mejora la compatibilidad del betún con materiales silíceos, como las gravas. Sin embargo, se observa que el betún oxidado a la intemperie es menos adhesivo. Lo anterior sugiere que de la calidad de la interfaz producida con este betún está determinada por otros factores, tales como la manera en la que el material disipa la energía al ser sometido a la tensión en el ensayo BBS, siendo un material frágil susceptible a la falla cohesiva.

## **BIBLIOGRAFÍA**

Aguiar-Moya, J. P.-S.-D.-F.-S.-L.-L. (2016). *Adhesive properties of asphalts and aggregates in tropical climates*. International Journal of Pavement Engineering.

Ammar, K. F. (2006). *Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals* (Vol. 110). The journal of physical chemistry B.

Andersen, S. I. (2005). *X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes* (Vol. 19(6)). Energy & fuels.

- Arabani, M. &. (2011). *Using the surface free energy method to evaluate the effect of polymeric aggregate treatment on moisture damage in hot-mix asphalt* (Vol. 23). Journal of Materials in Civil Engineering.
- ASTM. (2009). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. *ASTM Designation: D4124-09*. West Conshohocken, PA.
- Bahia, H. &. (1995). *The Pressure Aging Vessel (PAV): A Test to Simulate Rheological Changes Due to Field Aging*. USA: Physical Properties of Asphalt Cement Binders, STP18189S, J. Hardin, Ed., ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bahia, H. U. (1995). The Pressure Aging Vessel (PAV): a test to simulate rheological changes due to field aging. In *Physical properties of asphalt cement binders*. *ASTM International*, 67-88.
- Bahia, H. U. (1999). *Non-linear viscoelastic and fatigue properties of asphalt binders* (Vol. 68). Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists.
- Baldi-Sevilla, A. M.-M.-S. (2016). *Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions* (Vol. 127). Construction and Building Materials.
- Barksdale, R. D. (1973). *Compressive stress pulse times in flexible pavements for use in dynamic testing*. Highway Research Board.
- Barnes, H. A. (1997). *Thixotropy a review* (Vol. 70). Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- Baumgardner, G., Hardee, J., Negulescu, I., Williams, E., Howard, I., & St John, R. (2014). *Quantitative analysis of functional polymer in recycled tyre rubber used in modified asphalt binders*. USA: Road Materials and Pavement Design.
- Branthaver, J. F. (1993). *Binder Characterization and Evaluation, SHRP-A-368: Chemistry*. Transportation Research Board, National Research Council.: Washington DC.
- Brinson, H. F. (2015). *Polymer Engineering and Viscoelasticity. An Introduction* (2nd ed ed.). USA: Springer U.
- Bruice, P. Y. (2007). *Organic chemistry* (5th ed ed.). NJ: Pearson/Prentice Hall.
- Corbett, L. (1970). *Relationship between composition and physical properties of asphalt*. USA: Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 39, pp. 481-491. .
- D. Lesueur, J. G. (1997). *Relationships between the structure and the properties of paving grade asphalt cements*. Asphalt Paving Technol.
- Dehouche, N. K. (2012). *Influence of thermo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens* (Vol. 26(1)). Construction and Building Materials.

- Di Benedetto H, S. A. (1997). *Fatigue damage for bituminous mixtures*. Mechanical tests for bituminous materials.
- Durrieu, F. F. (2007). The influence of UV aging of a styrene/butadiene/styrene modified bitumen: comparison between laboratory and on site aging. *Fuel*, 86(10), 1446-1451.
- Durrieu, F. F. (2007). *The influence of UV aging of Styrene/Butadiene/Styrene modified bitumen: Comparison between laboratory and on site aging*. Fuel, Vol. 86.
- Feng, Z.-G. Y. (2013). *Rheological and Aging Properties of Ultraviolet Absorber/Styrene–Butadiene–Styrene–Modified Bitumens* (Vol. 128(4)). Journal of Applied Polymer Science.
- Feng, Z.-G. Y.-Y.-L.-L.-H. (2012). *Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen* (Vol. 46(7)). Materials and Structures.
- Gil Redondo, S., Suárez Marco, F., Martínez Macedo, J. M., Matía Martín, M. P., Torrejón Atienza, A., & Novelleja Robisco, J. L. (2010). Estudio mediante las técnicas DST y DSC/MSDSC de ligantes modificados con ceras sometidos a envejecimiento RTFOT y PAV. *ASEFMA*, 269-281.
- Hefer, A. B. (2006). *Bitumen surface characterization using a contact angle approach* (Vol. 18(6)). Journal of Materials in Civil Engineering.
- Huang, S. &. (2010). *Influence of Aging Temperature on Rheological and Chemical Properties of Asphalt Binders*. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, Vol. 2179.
- Jiang, W. L. (2014). *Purification of biosilica from living diatoms by a two-step acid cleaning and baking method*. Journal of Applied. Phycology, 26.
- Kriz, P. S. (2008). *Glass transition and phase stability in asphalt binders* (9(sup1) ed.). Road Materials and Pavement Design.
- Kriz, P., Stastna, J., & Zanzotto, L. (2007). Glass transition and phase stability in asphalt binders. *Road Materials and Pavements Desing*, 1-30.
- Kuszewski, J. R. (1997). *Characterization of asphalt volatility using TGA and iatroskan analyses*. . Gaithersburg, Maryland, US: In 4th International Symposium on Roofing Technology.
- L. Shan, Y. T. (2010). *Application of thixotropy to analyse fatigue and healing characteristics of asphalt binder* (Vol. 2179). Transp. Res. Board.
- Lamontagne, J. D. (2001). *Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens*. Fuel, Vol. 80.
- Lee, D. Y. (1973). *Weathering of asphalts as characterized by infrared multiple internal reflection spectra* (Vol. 27(6) ). Applied Spectroscopy .

- Liu, M. F. (1998). *Oxygen Uptake As Correlated to Carbonyl Growth in Aged Asphalts and Asphalt Corbett Fractions* (Vol. 37). Industrial and Engineering Chemistry Research.
- Liu, M. L. (1996). *The kinetics of carbonyl formation in asphalt*. American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 42.
- Loría-Salazar, L. G. (2007). *Evaluación de asfaltos modificados en laboratorio con distintos polímeros*. Costa Rica: Infraestructura Vial, Vol. 17.
- Lu, X. &. (2002). *Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology*. Construction and Building Materials, Vol. 16.
- Lui, M. F. (1998). *Oxygen Uptake As Correlated to Carbonyl Growth in Aged Asphalts and Asphalt Corbett Fractions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 37.
- Mewis J, W. N. (2009). *Thixotropy: colloids, polymers and surfactants*. Special issue in honour of Brian Vincent. Adv Colloid Interf Sci.
- Moschopedis, S. E. (1975). *Oxidation of a bitumen* (Vols. vol. 54, no 3). Fuel.
- Mouazen , M., Poulesquen, A., & Vergnes, B. (2011). Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen. *Springer-Verlag*, 169-178.
- Mouillet, V. L. (2008). *Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers*. Fuel, Vol. 87.
- Mousavi, M. P. (2016). *Multiscale investigation of oxidative aging in biomodified asphalt binder* (Vol. 120(31)). The Journal of Physical Chemistry C.
- Nejad, M. H. (2013). *Use of surface free energy method to evaluate effect of hydrate lime on moisture damage in hot-mix asphalt* (Vol. 25). Journal of Materials in Civil Engineering.
- Ozawa, T. (1992). *Estimation of activation energy by isoconversion methods* (Vol. 203). Thermochemica Acta.
- Pacheco-Sánchez, J. H.-R.-M. (2004). *Morphology of aggregated asphaltene structural models* (Vol. 18(6)). Energy & Fuels.
- Padmarekha, A. &. (2013). *Viscoelastic Transition of Unaged and Aged Asphalt* (Vol. 25). Journal of Materials in Civil Engineering.
- Petersen, J. C. (2009). *A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation*. USA: Transportation Research Record.
- Polacco, G. S. (2006). *Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts* (Vol. 11). Current Opinion in Colloid & Interface Science.

- Popescu, C. (1996). *Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method* (Vol. 285). Thermochemica Acta.
- Rafael Ernesto Villegas-Villegas, L. G.-S.-M.-G.-L. (2012). *Recycling of banana production waste bags in bitumens: A green alternative*. Istanbul, Turkey: Eurobitumen.
- Rogel, E. (2000). *Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates* (Vol. 14). Energy & Fuels.
- Rosen, S. (1993). *Fundamental principles of polymeric materials* (2nd ed ed.). USA, NY: John Wiley & Sons.
- Sedghi, M. G. (2013). *Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics* (Vol. 117(18)). The Journal of Physical Chemistry B.
- Seymour, R. B. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.
- Siddiqui, M. N. (2002). *Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions* (Vol. 81(1)). Fuel.
- Soenen, H. I. (2004). *Predict mix fatigue test from binder fatigue properties, measured with a DSR*. Vienna: 3thEuroasphalt & Eurobitume congress.
- Takanohashi, T. S. (2004). *Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations* (Vols. 22(7-8)). Petroleum science and technology.
- Van Oss, C. J. (1988). *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems* (Vol. 88). Chemical Reviews.
- Villegas-Villegas, R. E.-D.-C.-M.-S. (2015). *Estudio del proceso físico-químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos*. San José, Costa Rica: LM-PI-UIMP-056-R2.
- Walas, S. M. (2013). *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*. Butterworths Series in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann.
- Wang, H. F. (2012). *Study on photo-thermal coupled aging kinetics of bitumen* (Vol. Vol. 40). Journal of Testing and Evaluation.
- Wei, J. &. (2012). *Application of sessile drop method to determine surface free energy of asphalt and aggregate* (Vol. 40(5)). Journal of Testing and Evaluation.
- Wu, S. P. (2008). UV and thermal aging of pure bitumen-comparison between laboratory simulation and natural exposure aging. *Road Materials and Pavement Design*, 103-113.
- Wu, S. P. (2008). *UV and Thermal Aging of Pure Bitumen-comparison Between Laboratory Simulation and Natural Exposure Aging*. Road Materials and Pavement Design, Vol. 9.

- Xiao, F. A. (2015). *Rheology evaluations of WMA binders using ultraviolet and PAV aging procedures*. . Construction and Building Materials.
- Xiao, F. N. (2013). *A long-term ultraviolet aging procedure on foamed WMA mixtures*. Materials and Structures.
- Xin, J. H. (2011). *Fast-rate–constant-rate oxidation kinetics model for asphalt binders* (Vol. 50). Industrial & Engineering Chemistry Research.
- Yang, X. Y.-B. (2015). *Asphalt Binders Blended with a High Percentage of Biobinders: Aging Mechanism Using FTIR and Rheolog*. Journal of Materials in Civil, Vol. 27.
- Yang, X. Y.-B. (2015). *Asphalt Binders Blended with a High Percentage of Biobinders: Aging Mechanism Using FTIR and Rheology* (Vol. 27). USA: Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.
- Yao, H. Y. (2013). *Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber*. Construction and Building Materials, Vol. 38.